

Я. К. СЫРКИН и В. И. БЕЛОВА

## АДДИТИВНОСТЬ ДИАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

Первое широкое исследование, посвященное магнитной восприимчивости комплексных соединений, проведено Розенбомом [1], который измерил магнитные восприимчивости ряда аммиачных соединений Co, Pt, Rh, Ir, Ru, Zn, Ni, Cu, Cr. Чрезмерная вера автора в теорию Вейсса, как нам кажется, наложила свой отпечаток на эту работу. За последнее время в этой области появляется много новых работ.

Нами предпринято систематическое изучение магнитных соединений металлов платиновой группы и в первую очередь соединений самой платины. По магнитной восприимчивости платиновых соединений в литературе имеется небольшое число данных. Помимо уже упоминавшейся работы Розенбома сюда относятся работы Фейтиса [2], Клемма [3], Дорфмана и Кикоина [4], а также А. А. Гринберга [5]. Из полученных данных Гринберг вычислил атомную восприимчивость платины, причем получены значения этой величины, резко изменяющиеся от соединения к соединению.

Прежде всего представляет интерес выяснение вопроса о том, подчиняется ли диамагнитная восприимчивость платиновых комплексов правилу аддитивности и можно ли ее представить как сумму диамагнитных восприимчивостей отдельных связей и групп.

П. Паскаль [6], как известно, широко применял правило аддитивности для органических соединений. Введя при расчете так называемые конститутивные слагаемые, т. е. по существу поправки на двойные, тройные и циклические связи, он получил для диамагнитной восприимчивости результаты, довольно хорошо совпадающие с опытом. Однако совпадение здесь хуже, чем в случае молекулярной рефракции.

Повидимому, диамагнитная восприимчивость более чувствительна к изменению характера связи между атомами.

### Экспериментальная часть

Все измеренные до сих пор соединения платины оказались диамагнитными. Это обстоятельство определило выбор метода для измерения магнитной восприимчивости, а именно был избран интегральный метод Гюи, дающий возможность измерять очень малые значения восприимчивости простым взвешиванием на аналитических весах. Измерения проводили при нескольких значениях напряженности магнитного поля, для того чтобы выявить ферромагнитные загрязнения, если они присутствуют. Измерения восприимчивости для всех солей проводили на нескольких образцах. Совпадение результатов давало уверенность, что образцы свободны и от парамагнитных загрязнений.

Так как все измеряемые вещества были в виде порошков, то основным источником погрешности являлась неравномерность наполнения измерительной трубочки испытуемым веществом. Для того чтобы уменьшить эту основную погрешность, измерения для каждого образца проводили несколько раз при повторных наполнениях трубы. После некоторой практики удается достигать довольно равномерного наполнения, что показывает хотя бы кажущаяся плотность вещества в трубке. Например, для  $\text{EnCl}_2\text{Pt}$  при четырех повторных наполнениях трубочек кажущиеся плотности соответственно равны 1.95; 1.95; 1.96; 1.93. Для  $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3\text{PtCl}$  получены значения 1.44; 1.45; 1.45; 1.47.

Все измерения проводили относительным методом.

Стандартным веществом служила вода для электропроводности, восприимчивость которой принимали равной  $0.720 \times 10^{-6}$ . Во всех случаях вводили поправку на парамагнетизм воздуха. Расчет удельной магнитной восприимчивости производили по формуле

$$\chi_a = \frac{x_o}{d} \pm \frac{F_v X_v - X_o}{\rho},$$

где индекс о относится к воздуху; индекс в — к калибровочному стандартному веществу (воде); индекс и — к испытуемому веществу;  $F$  — кажущееся изменение веса в магнитном поле;  $d$  — истинная плотность;  $\rho$  — кажущаяся плотность.

Установка проверена на ряде веществ, магнитная восприимчивость которых хорошо известна из литературных данных. Полученные нами при этом значения, а также разброс данных измерения позволяют оценить ошибку наших измерений вообще не выше чем 2%, и только для нескольких «плохо упаковывающихся» веществ она несколько больше.

В качестве объектов исследования взяты ряды Вернера — Миолати для двух- и четырехвалентной платины, причем для двухвалентной платины в качестве ацидогруппы использованы хлор, бром, иод и груша  $\text{NO}_2$ , а для четырехвалентной платины измерения проведены пока только для хлоропроизводных. Далее взяты: ряд полимеров общей элементарной формулы  $(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{Pt}$ , ряд цис- и транс-изомеров и некоторые другие соли. Кроме того, синтезировано и измерено несколько соединений, которые иногда рассматриваются как соединения трехвалентной платины.

Таким образом, выбор объектов исследования давал возможность определить значения магнитной восприимчивости для связей платины с различными аддендами в различных валентных состояниях платины.

Все соединения синтезировали по известным в литературе способам. В тех случаях, когда имеется несколько равноценных способов получения, все они применялись для синтеза образцов.

Ниже в табл. 1 и 2 приводятся значения магнитной восприимчивости для двух- и четырехвалентной платины. В первом столбце — исследуемое соединение; во втором — найденная на опыте молярная магнитная восприимчивость; в третьем — молярная восприимчивость, аддитивно рассчитанная по найденным значениям восприимчивости связей платины с различными аддендами.

Как видим, все измеренные соединения оказались диамагнитными.

Известно, что диамагнитная восприимчивость целого ряда солей может быть удовлетворительно передана как сумма диамагнитных восприимчивостей составляющих их ионов.

Трю [7] в своей работе подробно рассмотрела этот вопрос и привела наиболее вероятные значения диамагнитной восприимчивости для ряда

Таблица 1

Магнитная восприимчивость комплексных соединений двухвалентной платины

Соединение	$\chi_M \cdot 10^6$		Соединение	$\chi_M \cdot 10^6$	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_4$	-141.7	-141.6	$(\text{NH}_3\text{J})_2\text{Pt}$	-148.3	(-144.1)
$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	-146.2	-144.8	$(\text{NH}_3)_2\text{J}_2\text{Pt}$	-142.9	(-144.1)
$\text{K}_2\text{PtCl}_3\text{NO}_2$	-134.1	-131.3	$(\text{NH}_3)_3\text{ClPtCl}$	-116.4	-113.5
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CINO}_3)_2$	-118.7	-117.9	$(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{PtCl}$	-99.0	-100.2
$\text{K}_2\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3$	-99.7	-104.4	$(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_2$	-126.0	-128.6
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	-88.3	-91.0	$(\text{NH}_3)_3\text{PtBr}_2$	-149.0	-151.0
$\text{K}_2\text{PtBr}_4$	-184.5	-185.8	$(\text{NH}_3)_3\text{PtJ}_2$	-186.2	-183
$\text{KPtNH}_3\text{Cl}_3$	-119.5	-121.6	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$	-102.0	(-102)
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	-99.1	-98.4	$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$	-187.3	-196.8
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	-99.4	-98.4	$[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}][\text{NH}_3\text{PtCl}_3]$	-300.8	-295.1
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NH}_3\text{NO}_2)\text{Pt}$	-86.7	-84.9	$[(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_2][\text{PtCl}_4]$	-300.8	-295.1
$(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2\text{Cl})\text{Pt}$	-87.0	-84.9	$[(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}][\text{NH}_3\text{PtCl}_3]$	-193.3	-195.8
$(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2\text{Pt}$	-73.8	-71.5	$(\text{Thio})_4\text{PtCl}_2$	-246.5	(-246.8)
$(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	-71.7	-71.5	$(\text{NH}_3)_2(\text{Thio})_2\text{PtCl}_2$	-191.9	(-187.7)
$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$	-115.6	(-118.5)	$\text{EnCl}_2\text{Pt}$	-113.2	(-113.2)
$(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2\text{Pt}$	-121.8	(-118.5)			

Таблица 2

Магнитная восприимчивость комплексных соединений четырехвалентной платины

Соединение	$\chi_M \cdot 10^6$		Соединение	$\chi_M \cdot 10^6$	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
$(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_6$	-173.6	-174.2	$(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$	-166.1	-170.4
$\text{Na}_2\text{PtCl}_6$	-161.2	-161.2	$(\text{NH}_3)_4\text{NH}_2\text{ClPtCl}_2$	-160.5	(-160.5)
$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	-177.5	-177.4	$(\text{NH}_3)_5\text{ClPtCl}_3$	-188.3	-187.8
$\text{KPtNH}_3\text{Cl}_5$	-159.5	-156.5	$(\text{NH}_3)_5\text{ClPt}(\text{NO}_3)_3$	-175.1	-174.3
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	-134.3	-135.6	$(\text{NH}_3)_6\text{PtCl}_4$	-209.1	-205.2
$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$	-134.3	-135.6	$\text{EnCl}_4\text{Pt}$	-148.5	(-148.5)
$(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_5\text{PtCl}$	-152.5	-153	$(\text{NH}_3\text{Cl})_2(\text{OH})_2\text{Pt}$	-104.6	(-104.6)

ионов, а именно: для  $\text{Cl}^-$  диамагнитная восприимчивость равна минус  $23.4 \cdot 10^{-6}$ ; для  $\text{Br}^-$  — минус  $34.6 \cdot 10^{-6}$ ; для  $\text{J}^-$  — минус  $50.6 \cdot 10^{-6}$ ; для  $\text{NO}_3^-$  — минус  $18.9 \cdot 10^{-6}$ ; для  $\text{K}^+$  — минус  $14.9 \cdot 10^{-6}$ ; для  $\text{Na}^+$  — минус  $6.8 \cdot 10^{-6}$ ; для  $\text{NH}_4^+$  — минус  $13.3 \cdot 10^{-6}$ .

Интересно выяснить, сохраняются ли эти значения диамагнитной восприимчивости и для некомплексных ионов во внешней сфере комплексных соединений. Это можно видеть из табл. 3.

В первом столбце даны пары соединений с одним и тем же комплексным ионом; во втором — разность значений восприимчивости двух соответствующих ионов, вычисленная из этих соединений; в третьем — разность между значениями этих же ионов по данным Трю.

Таблица 3

## Диамагнитная восприимчивость ионов во внешней сфере комплекса

Соединение	Разность значений диамагнитной восприимчивости $\times 10^6$	
	найдено	по данным Троу
$K_2PtCl_4 - (NH_4)_2PtCl_4$	$K^+ - NH_4^+ = -2.2$	-1.6
$K_2PtCl_6 - Na_2PtCl_6$	$K^+ - Na^+ = -8.1$	-8.1
$(NH_4)_2PtCl_6 - Na_2PtCl_6$	$NH_4^+ - Na^+ = -6.2$	-6.5
$(NH_3)_4PtBr_2 - (NH_3)_4PtCl_2$	$Br^- - Cl^- = -11.5$	-11.2
$(NH_3)_4PtJ_2 - (NH_3)_4PtBr_2$	$J^- - Br^- = -18.6$	-16
$(NH_3)_5ClPtCl_3 - (NH_3)_5ClPt(NO_3)_3$	$Cl^- - NO_3^- = -4.4$	-4.5

Из этих данных следует вывод, что значения диамагнитных восприимчивостей обычных ионов примерно сохраняются и при переходе к ионам во внешней сфере комплексных солей. Иод дает наибольшее отклонение, но такое отклонение наблюдается и у обычных солей, содержащих под.

Зная диамагнитные восприимчивости ионов во внешней сфере комплексных соединений, можно найти значения диамагнитной восприимчивости связей платины в комплексах с различными аддентами. Вычитая значения для ионов внешней сферы, находим восприимчивость, относящуюся к комплексным ионам. Так, например, из  $K_2PtCl_4$  и  $(NH_4)_2PtCl_6$  находим значение диамагнитной восприимчивости для комплексного иона  $[PtCl_4]^{4-}$ , а отсюда значение для связи  $Pt - Cl$ .

Из тетрамминов платины можно найти значение диамагнитной восприимчивости комплексного иона  $[(NH_3)_4Pt]^{4+}$  и отсюда значение для восприимчивости связи  $Pt - NH_3$ . Но это же значение можно получить и из целого ряда соединений, содержащих во внутренней сфере хлор и аммиак, если воспользоваться уже найденным значением диамагнитной восприимчивости для связи  $Pt - Cl$  и т. д. Сопоставляя данные из разных соединений и усредняя их, получаем следующие значения для связевых восприимчивостей соединений двух- и четырехвалентной платины (табл. 4). В скобки включены значения, полученные из недостаточного количества соединений.

Таблица 4

Диамагнитные восприимчивости связей и групп (увеличенены в  $10^6$  раз)

Соединения двухвалентной платины	Соединения четырехвалентной платины
$Pt^{II} - Cl = 28.75 \pm 0.35$	$Pt^{IV} - Cl = 24.6$
$Pt^{II} - NH_3 = 20.45$	$Pt^{IV} - NH_3 = 18.6 \pm 0.6$
$Pt^{II} - NO_2 = 15.3 \pm 1$	$Pt^{IV} - NH_3 (-11.5)$
$Pt^{II} - Br (-38.9 \pm 1.55)$	$Pt^{IV} - En (-50.1)$
$Pt^{II} - J (51.6 + 2.1)$	$Pt^{IV} - OH (-9.4)$
$Pt^{II} - En (-55.5)$	
$Pt^{II} - Thio (-50)$	

В какой мере эти значения удовлетворяют всей совокупности опыта, можно судить из двух первых таблиц, где в третьем столбце, как уже сказано, приведены вычисленные диамагнитные восприимчивости молекулы.

Как видно, разница между  $\chi_{\text{найд}}$  и  $\chi_{\text{выч}}$  не превышает во всех случаях нескольких процентов. В числе исследованных нами соединений имеется шесть пар геометрических изомеров. Значения магнитной восприимчи-

вости этих изомеров большей частью очень близки между собой или вообще совпадают.

Но в двух случаях дигромодиамминплатины и дииододиамминплатины наблюдается заметное расхождение. Конечно, тут возможны ошибки опыта, но все же мы не беремся сейчас категорически утверждать, подобно Розенбому, что геометрическая изомерия совсем не сказывается на магнитной восприимчивости. Исследование этого вопроса будет нами продолжено.

Нами измерены также магнитные восприимчивости соединений, содержащих кристаллизационную воду. Эти результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Магнитная восприимчивость комплексных соединений платины, содержащих воду

Соединение	$\chi_M \cdot 10^6$		Соединение	$\chi_M \cdot 10^3$	
	найдено	вычисле- но		найдено	вычисле- но
$K_2PtBr_4 \cdot 2H_2O$ . . . . .	-208.2	-211.0	$Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ . . . . .	-238.9	-236.8
$KPtNH_3Cl_3 \cdot H_2O$ . . . . .	-135.6	-134.2	$KPtNH_3Cl_5 \cdot H_2O$ . . . . .	-168.8	-169.1
$(NH_3)_4PtCl_2 \cdot H_2O$ . . . . .	-147.2	-141.2	$(NH_3)_4Cl_3PtCl \cdot H_2O$ . . . . .	-169.8	-165.6
$(NH_3)_4PtBr_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . . . . .	-170.6	-169.9	$(NH_3)_6PtCl_4 \cdot H_2O$ . . . . .	-213.5	-217.8

Диамагнитная восприимчивость жидкой воды равна  $12.96 \cdot 10^{-6}$ , а льда —  $12.6 \cdot 10^{-6}$ . Если воспользоваться последним значением, то по аддитивной схеме получим величины, приведенные в третьем столбце таблицы. Аддитивность выполняется в пределах нескольких процентов.

Известен ряд соединений платины, элементарный состав которых заставил предположить в них наличие трехвалентной платины. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев [8] при изучении реакций окисления платины получили соединения состава  $Pt(NH_3)_2Cl_2OH$  и  $EnCl_3Pt$ .

В определенном интервале температур ( $350-400^\circ$ ) в атмосфере хлора как из  $PtCl_2$ , так и из  $PtCl_4$  Вёлер и Мартин [9] получили соединение, отвечающее формуле  $PtCl_3$ . Из этой соли им удалось получить окисел формулы  $Pt_2O_3$ .

Вопрос о том, являются ли эти соединения действительно соединениями трехвалентной платины, можно решить магнитным способом. Соединения трехвалентной платины должны быть парамагнитными, независимо от того, будет ли связь ковалентной или ионной. Действительно, в первом случае из четного числа электронов платины в связях использовано нечетное число электронов, во втором случае ион  $Pt^{+++}$  также содержит нечетное число электронов.

Мы синтезировали эти соединения и измерили их магнитную восприимчивость. Полученные данные приведены в табл. 6.

Таблица 6

Магнитная восприимчивость соединений т. н. трехвалентной платины

Состав	$\chi_M \cdot 10^6$
$PtEnCl_3$ . . . . .	-136.4
$Pt(OH)(NH_3)_2Cl_2$ . . . . .	-62.5
$PtCl_3$ . . . . .	-66.7
$Pt_2O_3$ . . . . .	-37.7

Как видно, все эти соединения оказались диамагнитными. Таким образом, предположение о наличии трехвалентной платины в этих соединениях, повидимому, отпадает.

Эти вещества индивидуальны и не являются смесями соединений двух- и четырехвалентной платины. Однако не исключена возможность, что эти вещества являются молекулярными соединениями двух- и четырехвалентной платины [10].

Если этим соединениям приписать нижеприведенные формулы, то для диамагнитной восприимчивости получаются следующие значения:

Диамагнитная восприимчивость $\chi_m$ на половину молекулы	Найдено	Вычислено
$[\text{EnCl}_2\text{Pt}] [\text{EnCl}_4\text{Pt}] \dots \dots \dots \dots$	$136.4 \cdot 10^{-6}$	$-130.6 \cdot 10^{-6}$
$[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}] [(\text{NH}_3\text{Cl})_2 (\text{OH})_2 \text{Pt}] \dots \dots \dots \dots$	$-62.5 \cdot 10^{-6}$	$-101.5 \cdot 10^{-6}$
$\text{PtCl}_2 \cdot \text{PtCl}_4^*$ . . . . .	$-66.7 \cdot 10^{-6}$	$-73.5 \cdot 10^{-6}$

В то время как для этилендиаминового соединения и для хлорида вычисленные значения нерезко отличаются от найденных, для соединения, содержащего группу  $(\text{OH})$ , получено значение, резко отличное от найденного.

Если в первых двух случаях еще можно предположить наличие молекулярных соединений двух- и четырехвалентной платины указанного состава, то для третьего вещества это предположение не согласуется с опытом. Отличие последнего соединения от первых двух подтверждается и поведением этих солей. В то время как  $\text{EnCl}_3\text{Pt}$  и  $\text{PtCl}_3$  являются устойчивыми соединениями ( $\text{EnCl}_3\text{Pt}$  перекристаллизовывается из горячей воды),  $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{OHPt}$  крайне неустойчив и разлагается уже в сухом виде под действием паров аммиака.

Пока вопрос о структурных формулах этих соединений остается открытым. Одного только магнитного метода недостаточно для его решения. Можно лишь утверждать, что трехвалентной платины в этих соединениях нет.

Работа по изучению магнитной восприимчивости соединений платины продолжается нами дальше.

В этом сообщении мы не касаемся вопроса о характере связи в комплексных соединениях платины на основе магнитных данных. Этот вопрос составляет предмет другой нашей статьи в «Журнале физической химии».

## ВЫВОДЫ

- Измерена магнитная восприимчивость большого ряда комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины. Все измеренные соединения оказались диамагнитными.

- Значения диамагнитной восприимчивости цекомплексных ионов, находящихся во внешней сфере платиновых комплексных соединений, примерно такие же, как и в обычных солях.

- Выяснено, что диамагнитные восприимчивости измеренных комплексных соединений приблизительно подчиняются правилу аддитивности и могут рассматриваться как сумма восприимчивостей отдельных связей и групп.

Беличина диамагнитной восприимчивости связей платины с одним и тем же аддендом всегда больше для двух-, чем для четырехвалентной платины.

\* Магнитная восприимчивость простых хлоридов платины также измерена нами и оказалась равной для  $\text{PtCl}_3 = 54 \cdot 10^{-6}$  и для  $\text{PtCl}_4 = 93 \cdot 10^{-6}$ .

4. Повидимому, геометрическая изомерия не оказывается заметным образом на магнитной восприимчивости. Имеющиеся в двух случаях сильные отклонения в изомерных цис- и транс-молекулах требуют дальнейшего изучения.

5. Диамагнитная восприимчивость комплексных соединений, содержащих воду, подчиняется правилу аддитивности с точностью до нескольких процентов.

6. Все исследованные соединения так называемой трехвалентной платины оказались диамагнитными. Таким образом, доказано, что платина в этих соединениях не является трехвалентной.

Поступило в редакцию  
15 января 1949 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rosenbohm. Z. phys. Chem. **93**, 693 (1919).
2. Feytis. C. R. **152**, 708 (1911).
3. Klemm, Jakobi u. Tilk. Z. f. anorg. u. allg. Chem. **201**, 1 (1931).
4. Дорфман и Кикоин. Phys. Z. der Sowjetunion **3**, 421 (1933).
5. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины, вып. 10, 47 (1932).
6. П. Паскаль. Магнетохимия, С.-Петербург, 1914.
7. Trew. Trans. Far. Soc. **37**, 476 (1941).
8. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. Изв. Ин-та платины, вып. 7, 127 (1929).
9. L. Wöhler u. F. Martin, Ber. **42**, 3958 (1909).
10. А. А. Гринберг и Ф. М. Филипов. Изв. АН СССР, 361 (1941).