

В. И. БЕЛОВА и Я. К. СЫРКИН

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА

Малоустойчивые комплексные соединения двухвалентного кобальта, обладающие довольно высоким парамагнетизмом, привлекли основное внимание магнетохимиков. Работы, посвященных магнетохимическому изучению комплексных соединений трехвалентного кобальта, значительно меньше. Из них можно назвать работы Фейтис [1], Розенбома [2] и Асмуссена [3], охватывающие довольно большое число соединений. В работах последних лет можно найти сведение о магнитной восприимчивости комплексных соединений трехвалентного кобальта с очень сложными аддендами [4 — 8]. Как правило, все эти соединения диамагнитны.

Если мы обратимся к цифровым данным разных авторов для одних и тех же соединений, то обнаружим, что они весьма противоречивы. На это уже указывал Асмуссен. Он приводит в качестве примера $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, для которого им найдено $\chi_r = -0,308 \cdot 10^{-6}$, тогда как Фейтис дает значение $\chi_r = -0,11 \cdot 10^{-6}$, а Беркман и Цохер [9] $+0,20 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, наблюдается не только большое расхождение в величине, но даже в знаке магнитной восприимчивости. Таких примеров можно привести очень много. Вряд ли причина расхождений заключается только в недостаточной чистоте препаратов. Каждый магнетохимик знает крайнюю чувствительность магнитной восприимчивости к загрязнениям, позволяющую даже использовать ее в качестве критерия чистоты вещества [10], и всегда уделяет большое внимание чистоте исследуемых образцов. Вероятно, причина расхождения данных по магнитной восприимчивости иная.

Мы исследовали магнитную восприимчивость некоторых комплексных соединений кобальта с наиболее простыми внутрисферными заместителями. Все соединения были приготовлены по известным из литературы методикам и тщательно очищены. Каждое из соединений было приготовлено минимум 2 — 3 раза. Как правило, каждый образец соединения мы анализировали на содержание кобальта и иногда дополнительно на содержание азота и хлора. Благодаря любезной помощи М. Н. Ляшенко, которой мы приносим искреннюю благодарность, для многих образцов изученных соединений проведено сопоставление кристаллооптических свойств. Следует отметить, что образцы некоторых из исследованных соединений кобальта, идентичные по данным химического анализа, кристаллооптическим свойствам и по спектрам поглощения, показывали довольно различные значения магнитной восприимчивости. Таким образом, на собственном опыте мы убедились, насколько трудно получить магнитно-идентичные соединения кобальта. Эти соединения мы приготавливали дополнительно еще несколько раз и вновь определяли магнитную

восприимчивость. Приводимые в таблицах значения магнитной восприимчивости представляют собой среднее из нескольких близких результатов определения. Для гексанитрокобальтиатов нам вообще не удалось получить достаточно хорошо сходящихся данных.

Методика измерения магнитной восприимчивости описана нами в другой статье [11]. Измерения проводились при нескольких значениях напряженности магнитного поля. Значения магнитной восприимчивости образцов, в которых были обнаружены ферромагнитные загрязнения, в дальнейшем в расчет не принимались. Для каждого образца соединения определения производились при нескольких наполнениях измерительной трубочки. Полученные результаты представлены в таблицах, помещенных ниже.

Следует отметить, что для гексаминов значения магнитной восприимчивости, найденные на образцах из различных синтезов, как правило, хорошо совпадают друг с другом. Это же можно сказать и о дихлородиэтилендиаминовых соединениях. На пентаминовых и тетраминовых соединениях разброс значений при переходе от образца к образцу был несколько больше. Триаммины и диаммины показывают очень низкое значение магнитной восприимчивости. Для этих соединений нельзя говорить о точном значении магнитной восприимчивости, но знак ее сохранился всегда неизменным. Для $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ и $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$ знак оказался положительным. В отношении первого соединения это согласуется и с данными Асмуссена и с данными Розенбома. Но для второго соединения Асмуссен нашел отрицательный знак восприимчивости. Наоборот, для соединения $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$ нами найден отрицательный знак, а Асмуссеном и Розенбомом — положительный. Если говорить вообще о сопоставлении наших данных, приведенных в табл. 1, с данными Асмуссена, то большей частью найденные нами значения восприимчивости несколько ниже, чем у него.

Как видно из табл. 1, наибольшие по абсолютной величине значения диамагнитной восприимчивости имеют соединения с шестью молекулами NH_3 , тремя молекулами этилендиамина или шестью молекулами NH_2OH во внутренней сфере и тремя анионами во внешней сфере. Это — типично диамагнитные вещества. При переходе к пентамиинам, и тем более к тетра-, три- и диаминам, диамагнетизм резко убывает.

Во всех диамагнитных соединениях трехвалентного кобальта электронное окружение комплексообразующего центрального атома отвечает состоянию $3d^{10}4s^24p^6$. В гексаминах оно создается за счет 12 донорных электронов шести молекул амина и девяти электронов кобальта минус три электрона, отданных во внешнюю сферу.

Другая картина наблюдается в соединениях типа $M_3[Co(NO_2)_6]$. В них внутренняя сфера частично комплектуется за счет трех электронов, приводящих извне, поскольку во внешней сфере находятся положительные ионы. При этом бросается в глаза следующая закономерность. Накопление отрицательных групп NO_2 , NO_3 , Cl , OH во внутренней сфере и соответствующее уменьшение числа анионов во внешней сфере (доходящее до нуля у триаминов) сопровождается падением диамагнетизма и даже переходом к параметрическому. Таким образом, наличие отрицательных групп во внутренней сфере действует как параметрический фактор, снижающий или даже перекрывающий исходный диамагнетизм. В наиболее яркой форме это проявляется в соединениях типа $M_3[Co(NO_2)_6]$.

Наши данные по соединениям этого класса находятся в противоречии с данными Асмуссена. По данным этого автора, гексанитрокобальтиаты диамагнитны. Асмуссен приводит следующие значения для молярной

Таблица 1

Формула соединений	Магнитная восприимчивость	
	$\chi_T \cdot 10^8$	$\chi_{MOL} \cdot 10^8$
а) Гексамины		
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	-0,328	-87,7
[Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃	-0,212	-73,6
[Co(NH ₃) ₆](NO ₂) ₃	-0,164	-49,1
[Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃ ·HNO ₃	-0,250	-102,5
[CoEn ₃]Cl ₃ ·3H ₂ O	-0,465	-175,0
[CoEn ₃]Cl ₃	-0,397	-137,2
[CoEn ₃](NO ₃) ₃	-0,293	-124,6
[Co(NH ₂ OH) ₆]Cl ₃	-0,424	-154,1
[Co(NH ₂ OH) ₆](NO ₃) ₃	-0,316	-140,0
[Co(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ₂ (SO ₄) ₃ ·3H ₂ O	-0,185	-121,8
б) Пентамины		
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂]Cl ₂	-0,244	-63,7
[Co(NH ₃) ₅ ONO]Cl ₂	-0,225	-58,7
[Co(NH ₃) ₅ NO ₃](NO ₃) ₂	-0,154	-43,6
[Co(NH ₃) ₄ H ₂ O OH]SO ₄ ·H ₂ O	-0,164	-45,3
[CoEn ₂ (NH ₃ OH)Cl]Cl ₂	-0,345	-109,9
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	-0,251	-62,9
в) Тетрамины		
Цис-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]NO ₃	-0,134	-36,8
Транс-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]NO ₃	-0,126	-35,4
Цис-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl	-0,128	-31,8
Транс-[Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂]Cl	-0,143	-36,4
Цис-[Co(NH ₃) ₄ CO ₃] ₂ SO ₄ ·3H ₂ O	-0,185	-97,0
Цис-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl	-0,149	-34,8
Транс-[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl	-0,149	-34,8
Цис-[CoEn ₂ Cl ₂]NO ₃	-0,276	-86,1
Транс-[CoEn ₂ Cl ₂]NO ₃	-0,275	-85,8
Цис-[CoEn ₂ Cl ₂]Cl	-0,328	-93,6
Транс-[CoEn ₂ Cl ₂]Cl	-0,311	-88,8
Транс-[CoEn ₂ Cl ₂]Cl·HCl·2H ₂ O	-0,350	-125,3
г) Триаммины		
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₃]	+0,027	+ 6,8
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₃) ₃]	+0,095	+ 28,4
[Co(NH ₃) ₃ (NO ₂) ₂ Cl]	-0,110	- 2,6
д) Диаммины		
NH ₄ [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	-0,023	- 6,8
K[Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	-0,050	- 15,8

магнитной восприимчивости гексанитрокобальтиатов: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — $93,7 \cdot 10^{-6}$; $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — $104,0 \cdot 10^{-6}$; $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ — $101,9 \cdot 10^{-6}$ [3, табл. 30, стр. 168].

Мы получили другие результаты. Три синтезированных по методу Бильмана [12] образца соединения $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ устойчиво показывали нулевую магнитную восприимчивость. Совершенно иначе вела себя калиевая соль. Магнитная восприимчивость $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ оказалась положительной, значение ее резко различалось для образцов из разных синтезов. Мы испытали ацетатный и нитратный методы получения этого соединения (причем варьировали количество вводимого в реакцию KNO_2), а впоследствии перешли к методу Розенгейма и Кошеля [13], но сходящиеся результаты по магнитной восприимчивости получить нам не удалось. Данные анализов на содержание кобальта и азота для всех полученных образцов удовлетворительно совпадали с вычисленными. Обычно мы получали безводную соль. Различные образцы соли имели цвет от желтого до зелено-желтого. Связи между оттенками в цвете соли и ее магнитной восприимчивостью нами не обнаружено.

Мы решили синтезировать гексанитрокобальтиаты рубидия, цезия и аммония и проверить их магнитную восприимчивость. Приготовление вели по уже указанному методу [13]; несколько синтезов, в том числе и синтез $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, провели с видоизменением методики, предложенным Рэем [14]. $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ приготавляли точно по Гофману и Бургеру [15]. Магнитная восприимчивость полученных образцов гексанитрокобальтиатов дана в табл. 2.

Таблица 2

Формула соединения	Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$ для образцов из различных синтезов
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	0 (совпадающие данные на трех различных образцах)
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^1$	{ 0,384; 0,273; 1,34; 1,35; 0,704; 0,114; 0,414; 0,428; 0,525; 0,370; 0,262 }
$(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	0,495; 0,848; 0,151; 0,123
$\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,812; 0,476
$\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,182; 0,390

¹ Спектры поглощения (метод отражения от порошков) нескольких образцов $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ оказались идентичными, но диэлектрическая проницаемость изменялась от образца к образцу.

Таким образом, только $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ дает вполне устойчивое значение магнитной восприимчивости.

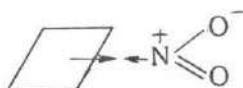
В литературе имеется давнее сообщение Видемана [16], напечатанное в слабый парамагнетизм для $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В 1935 г. появилось новое сообщение [17] о слабом парамагнетизме комплексного иона $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ в пределах 0,52—0,72 $\mu\text{в}$.

Так как эти результаты вызвали некоторые сомнения, то авторы указанной работы вновь провели измерение магнитной восприимчивости

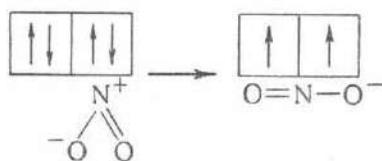
ряда гексанитрокобальтиатов и подтвердили свои прежние результаты. Так, эффективный магнитный момент (в магнетонах Бора) для $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ оказался равным 0,57; для $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,79; для $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,63; для $\text{Ti}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 0,52; для $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0,59; для $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 0,84 и для $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ 0,52 [18, стр. 822].

Как видно, все гексанитрокобальтиаты обладают слабым парамагнетизмом. О воспроизведении данных, за исключением смешанной тетраметиламмониевонатриевого соединения, к сожалению, в статье нет данных.

Не исключено, что небольшой парамагнетизм наблюдается потому, что во внутренней сфере комплекса возможен частичный переход группы NO_2 в новое валентное состояние. Связь Co с NO_2 может осуществляться благодаря взаимодействию электрона Co с электроном группы NO_2 , которая функционирует как нитро-группа



Но возможно, что при накоплении электронов нитро-группа переходит в $\bar{\text{O}} - \text{N} = \text{O}$; при этом электрон переходит к азоту, давая обычное состояние трехвалентного азота с неподеленной парой электронов. В таком случае происходит разъединение пары электронов соседней ячейки Co, причем один электрон перейдет во вторую освободившуюся ячейку и два неспаренных электрона обусловят парамагнетизм молекулы. Переход в триплетное состояние можно представить следующим образом:



Если даже примесь таких триплетных молекул мала, она все же может обусловить наличие парамагнетизма, компенсирующего или перекрывающего диамагнетизм большинства молекул*.

Мы решили проверить на одном из образцов температурную зависимость магнитной восприимчивости $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В табл. 3 приведены полученные данные**.

Как видно, с ростом температуры наблюдается небольшое увеличение $\chi_{\text{эфф}}$.

При температуре жидкого азота проявляется зависимость восприимчивости от напряженности магнитного поля — она заметно растет с увеличением напряженности. Нечто подобное нашли Фрэзер и Лонг [21] для $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}) (\text{NO}_2)_5]$.

* По вопросу о специфических особенностях магнитных свойств кобальта см. также статьи Проктора и Ю [19] и Рэмзея [20]. Интересно отметить, что у $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ предполагается наличие двух изомерных форм.

** Такую же резкую зависимость магнитной восприимчивости от температуры показали и образцы соединений $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. По предварительным опытам $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, обладающий при комнатной температуре нулевой магнитной восприимчивостью, при температуре 77° К уже явно парамагнетен с $\chi_r = +0,211 \cdot 10^{-6}$. Восприимчивость $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в этом интервале температур изменилась с $\chi_r = +0,16 \cdot 10^{-6}$ до $\chi_r = +0,65 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 3

Температура, °К	Магнитная восприимчивость			Эффективный магнитный момент, магнетоны Бора	
	$\chi_T \cdot 10^8$	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^4$	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^4$, корректированная на диамагнетизм	$\mu_{\text{эфф.}} =$ $= 2,84 \sqrt{\chi_M T}$	$\mu_{\text{эфф.}} =$ $= 2,84 \sqrt{\chi_M (T + 57)}$
349	0,448	202,6	312	0,94	1,01
294	0,524	237,1	346	0,91	0,99
195	0,760	343,8	453	0,84	0,96
77	4,98	895,6	1005	0,79	1,04

Для этой температуры в таблице дана восприимчивость при максимальной напряженности поля. В последней графе табл. 3 даны значения $\mu_{\text{эфф.}}$, рассчитанного по формуле $\mu_{\text{эфф.}} = 2,84 \sqrt{\chi_M (T + \Delta)}$. Мы нашли Δ по способу наименьших квадратов, она равна 57.

Подводя итоги исследованиям гексаниитрокобальтиатов, мы приходим к выводу, что наши неудачи в получении устойчивых значений магнитной восприимчивости для этих соединений возможно обусловлены тем, что при синтезе этих веществ имеются весьма благоприятные условия для образования побочных продуктов, обладающих очень высокой парамагнитной восприимчивостью. Незначительные количества этих примесей, не сказывающиеся заметно на результатах химического анализа, совершенно искают магнитные (вероятнее всего, слабодиамагнитные) свойства гексаниитрокобальтиатов. Количество примеси изменяется от синтеза к синтезу, что и вызывает неустойчивость результатов измерения магнитной восприимчивости. Весьма вероятно, что такими продуктами реакции являются окислы кобальта или какие-либо достаточно устойчивые нитро- или нитрозосоединения двухвалентного кобальта. Промывание не удаляет эти примеси, а перекристаллизация, к сожалению, возможна лишь для $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, который и показывает устойчивые значения магнитной восприимчивости. В работе Асмуссена мы не нашли указаний на особые методы приготовления или очистки гексаниитрокобальтиатов, и для нас осталось неясным, каким образом ему удалось получить такие чистые соли.

Наряду с этим не исключено, как мы указали выше, наличие примесей молекул того же состава, но в триплетном парамагнитном состоянии.

В последующей работе были приготовлены полимерные соединения, отвечающие составу $\text{Co}\cdot 3\text{NH}_3\cdot 3\text{NO}_2$. Часть этих полимеров содержала анион $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{13-}$. В табл. 4 приведены результаты измерения магнитной восприимчивости этих соединений.

Все эти соединения, как мы видим, показывают крайне низкое значение магнитной восприимчивости.

Как известно, для трехвалентного кобальта характерно образование помимо одноядерных также и двуядерных комплексных соединений с самыми различными мостиками. Некоторые из этих соединений были нами приготовлены и исследованы. В табл. 5 даны результаты измерения их магнитной восприимчивости.

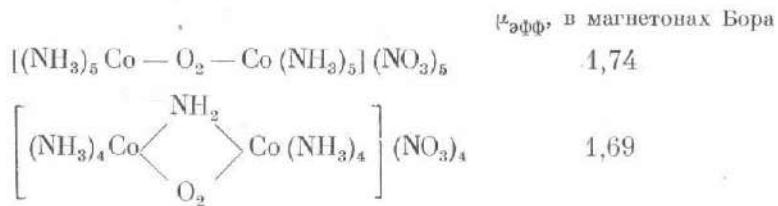
Таблица 4

Формула соединения	Магнитная восприимчивость	
	$\chi_F \cdot 10^6$	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^8$
[Co(NH ₃) ₆] [Co(NO ₂) ₆]	+0,004	+ 2,0
[Co(NH ₃) ₆] [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄] ₃	-0,030	-29,8
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂] [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄] ₂	-0,014	- 8,2
[Co(NH ₃) ₅ NO ₂] ₃ [Co(NO ₂) ₆] ₂	-0,006	- 7,4
Дис- [Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	-0,002	- 1,0
Транс- [Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] [Co(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₄]	-0,004	- 2,0
Транс- [Co(NH ₃) ₄ (NO ₂) ₂] ₃ [Co(NO ₂) ₆]	-0,005	- 5,0

Таблица 5

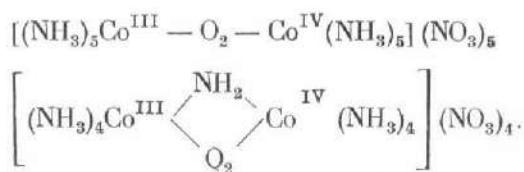
Формула соединения	Магнитная восприимчивость	
	$\chi_F \cdot 10^6$	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^8$
[(NH ₃) ₅ Co—O ₂ —Co(NH ₃) ₅] (NO ₃) ₄ · 2H ₂ O	-0,075	-45,3
[(NH ₃) ₅ Co—O ₂ —Co(NH ₃) ₅] (NO ₃) ₅	+1,61	+1014,7
$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O}_2 \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$	+1,74	+979,6
$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{SO}_4 \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_3$	-0,124	-68,5
$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,410	-238,7
$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{Br}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-0,220	-149,4
$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0,177	-91,4
$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-0,249	-125,0
$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$	-0,115	-61,8
$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \\ \\ (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] \text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,239	-128,5
$\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \\ (\text{NH}_3)_3 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} \\ \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$	-0,124	-65,0
$\left[\text{Co} \left\{ \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \right\} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-0,092	-91,3

Два соединения оказались парамагнитными. Вычисление магнитного момента для них после внесения обычных поправок на диамагнетизм дало следующие результаты:



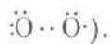
Величина магнитного момента близка к значению для момента одного неспаренного электрона.

Парамагнетизм этих соединений обычно объясняют тем, что один из атомов кобальта, входящих в комплексный катион, считают четырехвалентным и пишут формулы следующим образом:



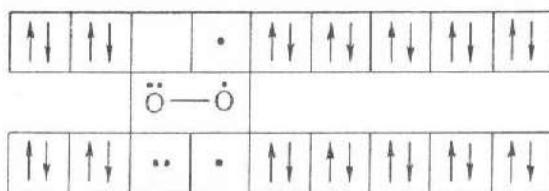
Это объяснение наблюдаемого парамагнетизма неубедительно. Казалось бы, что соединения, содержащие кобальт в необычном для него четырехвалентном состоянии, должны быть менее прочными, чем аналогичные соединения трехвалентного кобальта. В действительности наблюдается как раз обратное: оба парамагнитных соединения вполне устойчивы (первое из них перекристаллизовывается из горячей воды, подкисленной HNO₃), тогда как соединение [(NH₃)₅Co — O₂ — Co(NH₃)₅] (NO₃)₄ · 2H₂O, содержащее только трехвалентный кобальт, крайне неустойчиво и разлагается даже холодной водой с выделением кислорода. Поэтому кажется гораздо более естественным объяснить парамагнетизм соединений тем, что в нем оба кобальта трехвалентны, а кислородный мостик отличается от обычной структуры — O — O —. Мы склонны присоединиться к мнению, что в этих соединениях фигурирует молекулярный ион O₂⁻.

В качестве примера рассмотрим ион [(NH₃)₅Co — O₂ — Co(NH₃)₅]⁵⁺. В соединениях этого типа, вероятно, имеет место следующее. Из девяти d-, s- и p-ячеек каждого атома кобальта две заняты спаренными электронами кобальта и пять акцепторными связями с аммиаком. У двух атомов кобальта остаются четыре ячейки (с четырьмя электронами) и группа O₂⁻ с тремя электронами, участвующими в валентных связях (один неспаренный валентный электрон и пара электронов у отрицательного заряженного атома кислорода



Неспаренный электрон кислорода может дать одну ковалентную связь с одним из электронов кобальта, а пара электронов отрицательно заряженного атома кислорода — донорную связь со свободной орбитой кобальта. В результате семь электронов двигаются в поле четырех цент-

ров, причем у двух из этих центров (у Co) имеются по две орбиты. Схематически это можно изобразить следующим образом:



Как видно, один электрон остается при этом неспаренным, что и обуславливает спиновый парамагнетизм. Система из семи электронов в поле четырех ядер, как показывает в аналогичных случаях метод молекулярных орбит, дает энергетически весьма выгодное распределение электронной плотности и может конкурировать со случаем полного заполнения всех уровней. Здесь осуществляется своеобразный случай электронно-дефицитного состояния. При таком методе рассмотрения отпадает условная необходимость постулирования двух атомов кобальта с различными степенями окисления Co^{III} и Co^{IV} . Мы думаем, что оба атома кобальта однаковы.

Как видно из данных Асмуссена [3, табл. 43, стр. 199] все аналогично построенные двуядерные комплексные соединения кобальта имеют один неспаренный электрон. Значение эффективного магнитного момента для этих соединений колеблется в пределах 1,60—1,69 магнетонов Бора:

$[(\text{NH}_3)_5\text{Co} — \text{O}_2 — \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$	$1,60 \mu_B;$
$\left[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_4$	$1,63 \mu_B;$
$\left[\begin{array}{ccccc} \text{Br} & & \text{Br} & & \\ & \text{Co} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} & & \text{Br}_2 & \\ (\text{NH}_3)_3 & & (\text{NH}_3)_3 & & \end{array} \right] \text{Br}_2$	$1,69 \mu_B;$
$\left[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{Br}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Br}_2$	$1,67 \mu_B;$
$\left[(\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ (\text{NH}_3)_2 \end{array} \right] \text{Cl}_2$	$1,60 \mu_B;$
$\left[(\text{NH}_3)_3\text{Co} \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{OH} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \right] \text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,65 \mu_B.$

Мы провели измерения магнитной восприимчивости $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} — \text{O}_2 — \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_5$ в большом интервале температур. Данные этого исследования приведены в табл. 6.

Таблица 6

Температура, °К	Магнитная восприимчивость			$\mu_{\text{эфф}} = 2,84 \sqrt{\chi_M \cdot T}$ магнетонов Бора
	$\chi_T \cdot 10^6$	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{моль}} \cdot 10^6$, корректированная на диамагнетизм	
а) Соединение синтезировано непосредственно перед измерением				
300	1,61	1014,7	1277	1,74
195	2,56	1612,3	1875	1,72
77	6,73	4241,2	4504	1,67
б) Соединение синтезировано выше года назад				
298	1,52	957,9	1220	1,71
195	2,38	1500,0	1762	1,66
77	6,44	4049,4	4312	1,64

Как видно, при длительном хранении соединение лишь слегка теряет свои парамагнитные свойства, что еще раз показывает его большую устойчивость.

В дальнейшей работе мы намерены проверить температурную зависимость восприимчивости еще нескольких парамагнитных двуядерных соединений и уточнить также полученные данные.

В других работах мы показали, что диамагнитная восприимчивость (ДВ) комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины удовлетворительно может быть представлена в виде суммы ДВ отдельных связей платины с внутрисферными заместителями и ДВ внешнесферных ионов [22]. Найденные значения ДВ на связь платины с аддендом (связевые восприимчивости) помогают в некоторых случаях решению вопроса о строении комплексных соединений платины со сложными аддендами.

Проведем аналогичный расчет для соединений кобальта. При расчетах, как и в указанных выше работах, мы воспользуемся для ДВ внешнесферных ионов данными Трио [23]. Для нахождения ДВ связей кобальта с отдельными аминами вычитаем из значений для молекулярной восприимчивости гексаминов (данные табл. 1) значения ДВ трех внешнесферных ионов (Cl^- , NO_3^- или NO_2^- соответственно). При этом получаем:

$$\begin{aligned}
 \text{ДВ } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} &= -87,7 - 3 \cdot (-23,4) = -47,5 \cdot 10^{-6} \\
 \text{ДВ } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} &= -73,6 - 3 \cdot (-18,9) = -46,9 \cdot 10^{-6} \\
 \text{ДВ } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} &= -49,1 - 3 \cdot (-10,3) = -18,2 \cdot 10^{-6} \\
 \text{ДВ } [\text{CoEn}_3]^{3+} &= -137,2 - 3 \cdot (-23,4) = -67,0 \cdot 10^{-6} \\
 \text{ДВ } [\text{CoEn}_3]^{3+} &= -124,6 - 3 \cdot (18,9) = -67,9 \cdot 10^{-6} \\
 \text{ДВ } [\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]^{3+} &= -154,1 - 3 \cdot (-23,4) = -84,1 \cdot 10^{-6} \\
 \text{ДВ } [\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]^{3+} &= -140,0 - 3 \cdot (18,9) = -83,3 \cdot 10^{-6}
 \end{aligned}$$

Как видно, значения ДВ для комплексных гексаминовых катионов, найденные из различных соединений (хлоридов, нитратов), удовлетворительно совпадают.

Можно показать, что при переходе к пента-, тетра- и триаминам никакой аддитивности не наблюдается, что, между прочим, указывает на изменение структуры комплексного соединения при введении электроотрицательных групп во внутреннюю сферу.

ВЫВОДЫ

1. Измерена магнитная восприимчивость ряда комплексных соединений трехвалентного кобальта. Некоторые измерения сделаны в интервале температур от 349 до 77°К. Полученные данные приведены в табл. 1—6.

Показано, что при переходе от гексаминов к пента-, тетра- и триаминам диамагнитная восприимчивость падает. В некоторых случаях даже наблюдается небольшой парамагнетизм.

Уменьшение диамагнетизма связано с накоплением во внутренней сфере таких электроотрицательных групп, как Cl, NO₂, NO₃.

2. Гексанитрокобальтиаты калия, рубидия, цезия и аммония показывают небольшой парамагнетизм. Магнитная восприимчивость Na₃[Co(NO₂)₆] при комнатной температуре равна нулю. Высказаны предположения для объяснения наблюдавшихся свойств гексанитрокобальтиатов.

3. Нет достаточных оснований считать, что в двуядерных парамагнитных ионах типа $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ имеется один трех- и один четырехвалентный атом кобальта. Более вероятно, что оба атома кобальта равноценны. Семь электронов, движущихся в поле двух центров кобальта и двух центров группы O₂⁻, обеспечивают достаточную стабильность иона.

Поступило в редакцию

18 июня 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Feytis. C. r., 1911, **152**, 710.
2. E. Rosenbohm. Z. phys. Chem., 1919, **93**, 693.
3. R. W. Asmussen. Magnetokemiske Undersogelser over uorganiske Kompleks-forbindelser. København, J. Gjellerups Forlag, 1944, стр. 160—203.
4. R. S. Nyholm. Nature, 1950, **165**, 154.
5. F. H. Burstell, R. S. Nyholm. J. Chem. Soc. (L.), 1952, 3570.
6. E. O. Fischer, R. Jira. Z. Naturforschung, 1953, **8B**, 1.
7. G. A. Barklay, R. S. Nyholm. Chem. & Industry, 1953, **16**, 378.
8. F. P. Dwyer, F. Lions, D. P. Mellor. J. Am. Chem. Soc., 1950, **72**, 5037.
9. S. Berkman, H. Zocher. Z. phys. Chem., 1926, **124**, 318.
10. C. Courty. Österr. Chem. Z., 1949, **50**, 110.
11. В. И. Белова. Настоящий вып., стр. 120.
12. E. Biilmann. Z. anal. Chem., 1900, **39**, 284.
13. A. Rosenheim, J. Koppell. Z. anorg. Chem., 1893, **17**, 35.
14. P. C. Ray. J. Chem. Soc., 1906, **89**, 551.
15. K. A. Hofmann, O. Burger. Ber., 1907, **40**, 3298.
16. G. Wiedemann. Phil. Mag., 1877, [5] **4**, 282.
17. L. Cambi, A. Ferrari, G. Colla. Gazz. Chim. Ital., 1935, **65**, 1162.
18. L. Cambi, A. Ferrari, M. Nardelli. Gazz. Chim. Ital., 1952, **82**, 816.
19. W. G. Proctor, F. C. Yu. Phys. Rev., 1950, **77**, 716, 717; 1951, **81**, 20.
20. N. F. Ramsey. Phys. Rev., 1952, **86**, 243.
21. J. H. Frazer, N. O. Long. J. Chem. Phys., 1938, **6**, 492.
22. Я. К. Сыркин и В. И. Белова. Журн. физ. химии, 1949, **23**, 664; Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 72; 1950, вып. 25, 153; ДАН СССР, 1949, **68**, 873.
23. V. C. G. Trew. Trans. Farad. Soc., 1941, **37**, 476.