

В. И. БЕЛОВА

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

Магнитные свойства соединений палладия изучены крайне мало [1,2]. Статья Джейнса [3], посвященная диамагнитной восприимчивости солей палладия, не содержит цифровых данных.

Из всех изученных соединений палладия (так же, как и платины) парамагнитными оказались только фториды  $\text{PdF}_3$  и  $\text{PtF}_4$  [4].

В настоящей работе проведено исследование магнитной восприимчивости некоторых соединений двухвалентного палладия. Как обычно, каждое исследуемое соединение было синтезировано несколько раз. Измерения магнитной восприимчивости проводились при нескольких наполнениях ампулы для каждого из полученных образцов соединений. Приводимые в табл. 1 данные являются средними из всех измерений. Как правило, все исследованные соединения давали хорошо повторяющиеся значения магнитной восприимчивости на образцах различных синтезов.

Известно, что палладий во многих соединениях проявляет сходство с соединениями платины. Поэтому казалось естественным сравнить магнитную восприимчивость аналогичных соединений двухвалентных платины и палладия. В табл. 1 приведены значения диамагнитной восприимчивости (ДВ) ряда соединений платины и палладия. Для соединений платины большинство приведенных данных уже было опубликовано [5].

Из таблицы видно, что значения диамагнитной восприимчивости палладиевых и платиновых соединений очень близки между собой. Молярная ДВ платиновых соединений по абсолютной величине во всех случаях несколько выше, чем молярная ДВ аналогичных соединений палладия.

Интересно было выяснить, сохраняется ли при переходе от одного типа соединения к другому разность между молярными ДВ соединений платины и палладия постоянной, или же изменяется в широких пределах. Последний столбец табл. 1 дает ответ на этот вопрос.

Как мы видим, за исключением двух случаев, замена одного центрального атома на другой вызывает примерно одинаковое изменение диамагнитной восприимчивости.

Ранее при условии, что последние десять электронов атома платины все являются 5d-электронами, была вычислена ДВ атома платины, оказавшаяся равной  $-54,9 \cdot 10^{-6}$  [5]. В настоящей работе точно такой же расчет проведен для атома палладия, давший значение ДВ палладия, равное  $-40,0 \cdot 10^{-6}$ .

Значения диамагнитной восприимчивости ряда соединений платины и палладия

Соединение	Магнитная восприимчивость				Разность между молярными ДВ соединений Pd и Pt. $\Delta\chi \cdot 10^6$
	$-\chi_T \cdot 10^6$		$-\chi_{\text{моль}} \cdot 10^6$		
	Me = Pd	Me = Pt	Me = Pd	Me = Pt	
$K_2 [MeCl_4]$	0,405	0,352	132,3	146,2	13,9
$(NH_4)_2 [MeCl_4]$	0,445	0,380	126,7	141,7	15,0
$K_2 [Me(NO_2)_4]$	0,201	0,195	74,2	89,2	15,0
транс- $[Me (NH_3)_2 Cl_2]$	0,395	0,331	83,6	99,4	15,8
транс- $[Me (NH_3)_2 (NO_2)_2]$	0,219	0,223	51,0	71,7	20,7
транс- $[MePy_2 Cl_2]^*$	0,433	0,377	145,4	159,9	14,5
$[MeEnCl_2]**$	0,420	0,347	99,8	113,2	13,4
$[Me (NH_3)_4] Cl_2 \cdot H_2O$	0,477	0,418	123,0	147,2	24,2
$[Me (NH_3)_4] Cl_2$	0,441	0,377	108,4	126,0	17,6
$[MePy_4] Cl_2 \cdot 3H_2O$	0,516	—	282,7	—	—
$[MePy_4] Cl_2 \cdot 2H_2O$	—	0,465	—	287,6	—
$[MePy_4] Cl_2^{***}$	—	—	244,9	262,4	17,5
$[MeEn_2] Cl_2$	0,506	0,422	150,7	163,0	12,3
$[Me(NH_3)_4] [MeCl_4]$	0,375	0,312	158,8	187,3	28,5:2=14,2
$[MePy_4] [MeCl_4]$	0,418	0,370	280,7	313,9	33,2:2=16,6
$[MeEn_2] [MeCl_4]$	0,400	0,330	183,0	215,3	32,3:2=16,2

\* Py = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.\*\* En = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.\*\*\* Значения  $\chi_{\text{моль}}$  получены вычитанием из ДВ соединений Pd и Pt ДВ воды.

Разность значений ДВ атомов палладия и платины

$$\chi_{Pd} - \chi_{Pt} = 14,9 \cdot 10^{-6}$$

очень близка к обнаруженным на опыте разностям значений ДВ между сходными соединениями палладия и платины. Среднее значение этой разности составляет  $15,2 \pm 1,3 \cdot 10^{-6}$ .

Из этого, однако, не следует, что ДВ комплексных соединений можно представлять как сумму восприимчивостей входящих в них атомов и групп. В прежних работах было показано, что образование координационных соединений сопровождается резким уменьшением значения диамагнитной восприимчивости. Для комплексных соединений можно говорить лишь о значении ДВ связей различных аддендов с центральным атомом.

Близость экспериментально найденных на сходных соединениях платины и палладия разностей значений ДВ к разности вычисленных значений ДВ атомов палладия и платины говорит, повидимому, об основной, определяющей роли центрального атома в исследованных соединениях.

Как уже было упомянуто, для двух типов соединений, а именно, для транс- $[Me (NH_3)_2 (NO_2)_2]$  и  $[Me (NH_3)_4] Cl_2 \cdot H_2O$  разность между значениями ДВ палладиевого и платинового соединений выше, чем в остальных случаях. Хотя данные отдельных измерений для этих соединений

хорошо согласуются между собой, но все же не исключено, что здесь имеется какая-то систематическая ошибка опыта. Если же считать, что эти данные не являются ошибочными, то следует заключить, что аналогия между соединениями палладия и платины в этих двух случаях меньшая, чем в остальных. Для  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  некоторым подтверждением этому являются результаты работы М. М. Якишина и В. М. Езучевской [6] по диэлектрической проницаемости кристаллов этих соединений. Но все же вопрос остается пока открытым.

Особого упоминания заслуживают изученные димерные соединения. Магнитная восприимчивость этих соединений, если исходить из предположения аддитивности ДВ отдельных связей, должна равняться удвоенному значению молярной восприимчивости соответствующего диамина. Однако во всех случаях ДВ димерных соединений оказывается более низкой. Эти соединения, как правило, являются «плохо упаковывающимися» веществами. Они легко электризуются как при растирании в агатовой ступке, так и при всыпании порошка в стеклянную ампулу для измерений. Иногда они как бы «разбрызгиваются» из ампулы при трении о стенки трубочки. Все они обладают своеобразными цветами, резко отличными от цвета исходных тетраминов, а также хлороплатинита или хлоропалладита. Были исследованы только димеры с комплексными катионами и анионами, содержащими центральный атом одной и той же валентности. Известно, что димеры, в комплексных катионах и анионах которых центральные атомы обладают различной валентностью, проявляют еще большее своеобразие. Все это, а также снижение значения ДВ при образовании этих соединений, повидимому, являются признаками своеобразного характера химической связи в этих соединениях.

Для соединений платины на основании большого экспериментального материала были вычислены значения диамагнитной восприимчивости связей платины с различными аддендами (связевые ДВ). Связевые ДВ могут в некоторых случаях помочь решению химических вопросов. Точно так же связевые ДВ можно вычислить и для соединений палладия. Сопоставление связевых ДВ платины и палладия дано в табл. 2. Для внешнесферных ионов, как и в прежней работе, использованы данные Грю [7].

Таблица 2

Сопоставление связевых ДВ платины и палладия

Связь	Диамагнитная восприимчивость $-\chi \cdot 10^6$	
	Me = Pd	Me = Pt
$\text{Me}^{\text{II}} - \text{Cl}$	$25,3 \pm 0,3$	$29,0 \pm 0,2$
$\text{Me}^{\text{II}} - \text{NO}_2$	$40,3 \pm 0,8$	$45,7 \pm 1,1$
$\text{Me}^{\text{II}} - \text{NH}_3$	$16,0 \pm 0,5$	$20,4 \pm 0,5$
$\text{Me}^{\text{II}} - \text{Py}$	$48,5 \pm 1,0$	$52,4 \pm 1,4$
$\text{Me}^{\text{II}} - \text{En}$	$50,6 \pm 1,4$	$56,6 \pm 1,0$

При дальнейшем накоплении экспериментальных данных значения связевых ДВ будут уточняться.

Крайне интересно было сопоставить магнитные свойства соединений платины и палладия со свойствами соединений их третьего аналога по

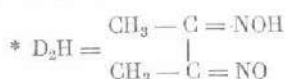
периодической системе — никеля. Но соединения никеля с теми простыми аддендами, которые рассмотрены выше, резко отличаются по своему строению от соединений платины и палладия. Давно установлено, что в этилендиаминовых соединениях никель обладает координационным числом 6, а не 4, но для тетрааммиачных и тетрапиридиновых соединений координационное число принимали равным 4. Недавно проведенное рентгеноструктурное исследование  $NiPu_4Cl_2$  привело к заключению об октаэдрическом строении комплекса [8].

Был исследован ряд соединений никеля с этилендиамином, аммиаком и пиридином. Все исследованные соединения оказались парамагнитными. Значение эффективного магнитного момента для них близко к 3 магнетонам Бора, что также ближе согласуется с октаэдрическими ( $4d^8 4s^4 p^3$ ) связями, чем с тетраэдрическими. Таким образом, эти соединения нельзя сопоставлять с соединениями палладия и платины. Диамагнитными, как известно из литературы, кроме цианидов и карбониллов, оказались соединения никеля со сложными органическими аддендами. Примером являются глиоксимины никеля. Было решено исследовать диметилглиоксимины никеля, палладия и платины. Данные этого исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные исследования диметилглиоксиминов Ni, Pd и Pt

Соединение	Диамагнитная восприимчивость	
	$-\chi_T \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{моль}} \cdot 10^6$
$[Ni(D_2H)_2]^*$	1,258	74,5
$[Pd(D_2H)_2]$	0,379	127,4
$[Pt(D_2H)_2]$	0,245	104,2



Для этих соединений, как мы видим, даже знак разности ДВ соединений палладия и платины иной, чем для соединений, приведенных в табл. 1. Экспериментального материала еще слишком мало, чтобы делать какие-либо заключения. Но все же можно высказать предварительное соображение, что в координационных соединениях со сложными аддендами роль центрального атома уже не является такой безусловно определяющей, как в соединениях с более простыми аддендами.

### ВЫВОДЫ

1. Измерена диамагнитная восприимчивость ряда комплексных соединений двухвалентного палладия и нескольких соединений платины.
2. Сопоставление значений диамагнитной восприимчивости сходных соединений палладия и платины, содержащих аммиак, пиридин, этилендиамин, хлор и нитрогруппу во внутренней сфере, показало, что по абсолютной величине ДВ соединений платины выше ДВ соединений палладия примерно настолько же, насколько ДВ атома платины выше ДВ атома палладия.

3. Диметилглиоксимины, по предварительным данным, дают качественно иной результат.

Поступило в редакцию  
26 апреля 1955 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Bose и Н. G. Вhаг. Z. Phys., 1928, 48, 716.
2. Я. Г. Дорфман и И. К. Кикоин. Phys. Z. Sow., 1933, 3, 421.
3. R. B. Janes. J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 471.
4. R. S. Nyholm а. A. G. Sharpe. J. Chem. Soc. 1952, 3579.
5. Я. К. Сыркин и В. И. Белова. ЖФХ, 1949, 23, 664.
6. М. М. Якшин и В. М. Езучевская. Настоящий выпуск, стр. 44.
7. V. C. Grew. Trans. Farad. Soc., 1941, 37, 476.
8. М. А. Порай-Кошиц и А. С. Андцышкина. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 29, 19.