

М. М. ЯКШИН и И. П. СТАРОВЕРОВА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ ДВУХЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА И ХРОМА

Многоядерные комплексные соединения, иначе говоря, соединения, содержащие внутри сферы комплексного иона два и более центральных атома-комплексообразователя, составляют довольно большую группу веществ, до сих пор мало исследованных с физико-химической стороны. В литературе описаны только единичные работы по исследованию некоторых физико-химических свойств многоядерных соединений, как то: способность вращать плоскость поляризованного света [1], магнитные свойства [2] и спектры поглощения растворов [3, 4].

В то же время более глубокое освещение природы химической связи в этих соединениях требует применения к исследованию веществ самых различных физико-химических методов. С этой целью нами и была сделана попытка определить некоторые физико-химические константы двухядерных комплексных соединений кобальта и хрома следующего состава:

1. $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5] (\text{NO}_3)_4$
2. $\left[\frac{(\text{NH}_3)_4}{\text{Cl}} \text{Co} - \text{NH}_2 \cdots \text{Co} \frac{(\text{NH}_3)_4}{\text{H}_2\text{O}} \right] \text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3. $\left[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{O}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_4$
4. $\left[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
5. $\left[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{SO}_4 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \right] (\text{NO}_3)_3$
6. $\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \text{Co} \begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$
7. $\left[(\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \right] (\text{SO}_4)_2$
8. $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr} - \text{OH} \cdots \text{Cr}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Синтез указанных выше соединений был осуществлен нами по известным способам, разработанным в основном Вернером, Иергенсеном и некоторыми другими исследователями [5, 6, 7].

Все соединения были анализированы на количественное содержание в них кобальта, или, соответственно, хрома, азота и кристаллизационной воды; кроме того, была измерена молекулярная электропроводность соединений, растворимых в воде.

Чтобы судить в какой-то мере о характере связей в молекуле, мы предприняли измерение значений диэлектрической константы (ДК), показателей преломления и плотности кристаллов указанных соединений.

Плотность кристаллов мы определяли пикнометрическим способом при $t = +25^\circ$ по толуолу.

Показатели преломления были определены иммерсионным методом Бекке [8].

Для определения диэлектрической проницаемости мы пользовались иммерсионным методом, который применял один из нас [9] для измерения ДК одноядерных комплексных соединений платины.

Этот метод позволяет получить только усредненное значение ДК для кристаллических порошков.

Во всех случаях для большей точности проделывали два или три измерения. Приведенные в табл. 1 значения являются средними из нескольких измерений. Отклонения в цифрах от средней величины лежат в небольших интервалах. Например, для плотностей $\pm 0,002 - \pm 0,003$; для диэлектрических констант $\pm 0,01 - \pm 0,19$.

Ошибка измерений показателей преломления лежит в пределах от $\pm 0,001$ до $\pm 0,004$. Это зависит от величины интервала у иммерсионных жидкостей, имеющих в наборе.

Таблица 1

Формула соединения	Диэлектрическая константа	Плотность $\beta_{25^\circ}^4$	Показатели преломления		
			N_g	N_m	N_p
$[(NH_3)_5 Co - O_2 - Co (NH_3)_5] (NO_3)_4$	8,01	1,839	1,64	1,62	1,60
$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_4 Co - NH_2 \dots Co (NH_3)_4 \\ Cl \\ H_2O \end{array} \right] Cl_4 \cdot 4H_2O$	7,29	1,796	1,724	1,694	1,654
$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_4 Co \begin{array}{l} \diagup O_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array} Co (NH_3)_4 \\ (NO_3)_4 \end{array} \right]$	6,47	2,013	1,736	1,650	1,618
$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_4 Co \begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array} Co (NH_3)_4 \\ (NO_3)_4 \cdot H_2O \end{array} \right]$	7,56	1,929	1,730	1,575	—
$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_4 Co \begin{array}{l} \diagup SO_4 \\ \diagdown NH_2 \end{array} Co (NH_3)_4 \\ (NO_3)_3 \end{array} \right]$	8,91	2,058	1,790	1,708	1,579
$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_3 Co \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{array} Co (NH_3)_3 \\ H_2O \end{array} \right] (NO_3)_4$	9,52	1,979	1,642	1,628	1,594
$\left[\begin{array}{c} (NH_3)_4 Co \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} Co (NH_3)_4 \\ (SO_4)_2 \end{array} \right]$	7,23	2,020	1,655	1,628	1,590
$[(NH_3)_5 Cr - OH \dots Cr (NH_3)_5] Cl_5 \cdot H_2O$	8,63	1,649	—	1,637	—

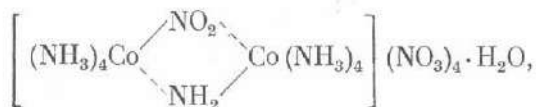
Хотя показатели преломления являются важной физической характеристикой любого вещества, в справочной литературе нам не удалось найти ни одного указания на определение показателей преломления многоядерных комплексных соединений. Наши данные, приведенные в табл. 1, получены впервые.

Показатели преломления декамин- μ -пероксо-дикоальтнитрата получены нами с точностью до второго десятичного знака, ввиду темного окрашивания кристаллов этого соединения.

Большинство исследованных нами многоядерных комплексных соединений относится к оптически двуосным кристаллам.

Наличие одного показателя преломления у двухядерного соединения хрома состава $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr} - \text{OH} \dots \text{Cr}(\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не объясняется тем, что оно относится к изотропным веществам. Повидимому, тут имеются какие-то другие причины, как, например, возможность кристаллов раскалываться только в одной плоскости или наличие всех трех показателей преломления, столь близких по величине, что интервал в иммерсионных жидкостях не позволяет их уловить.

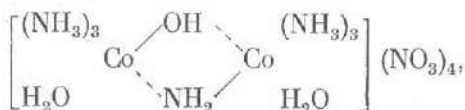
Октамин- μ -амино-нитро-дикоальтнитрат



по всей вероятности, относится к оптическим одноосным, так как для его кристаллов характерно прямое погасание в скрещенных николях.

Два показателя преломления, которые удалось нам найти для этого вещества, соответствуют, повидимому, N_g и N_m , так как для него характерно положительное удлинение.

Самое большое значение ДР, равное 9,52, имеется у диаквогексамин- μ -амино-ол-дикоальтнитрата



что, по всей вероятности, объясняется особым поведением воды во внутренней сфере; последнее вполне допустимо, если учесть особые свойства заместителей в многоядерных соединениях [10].

По данным плотностей кристаллов мы произвели расчет молекулярных объемов перечисленных ниже соединений. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Если допустить возможность образования молекулы многоядерного соединения из двух молекул соответствующих одноядерных комплексных соединений, например, $[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_4$ из $2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$, то наблюдается изменение молекулярного объема в сторону его уменьшения.

Так, молекулярный объем $2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ равен $394,944 \text{ см}^3$, а молекулярный объем декамин- μ -пероксо-дикоальтнитрата равен $308,489 \text{ см}^3$.

Можно предположить, что возникновение мостиковой связи внутри сферы комплексного иона приводит к его сжатию.

Знание диэлектрических констант, плотностей и показателей преломления кристаллов двухядерных комплексных соединений дало возможность рассчитать молекулярную поляризацию и молекулярную рефракцию соединений.

Молекулярную поляризацию мы рассчитывали по формуле Клаузиуса — Мосотти

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

и молекулярную рефракцию по формуле Лорентца — Лоренца

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

эллиминировав анизотропию кристаллов усреднением показателей преломления [11].

Нужно оговориться, что полученные данные этих величин являются приближенными, поскольку, как известно, указанные формулы вполне применимы только к кристаллам кубической сингонии.

Для суждения о степени гетерополярности («ионности») кристаллической решетки исследованных нами соединений, мы рассчитали также коэффициент полноты этих соединений [9], значение которого определяется частным от деления величины молекулярной поляризации на величину электронной поляризации:

$$\zeta = \frac{P}{P_E}.$$

Результаты расчета приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Формула соединения	Молекул в см ³	P	R	$\frac{P_A}{= P - R}$	$\zeta = \frac{P}{P_E}$
$[(\text{NH}_3)_5 \text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co} (\text{NH}_3)_5] (\text{NO}_3)_4$	308,489	216,4	108,5	107,9	1,99
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \text{Co} - \text{NH}_2 \cdots \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] \text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	299,016	202,6	114,6	88,0	1,76
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{O}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$	273,319	176,6	101,9	74,7	1,73
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{O}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$	301,822	207,0	99,9	107,1	2,07
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{SO}_4 \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{NO}_3)_3$	268,340	194,5	102,8	91,7	1,89
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \text{H}_2\text{O} \end{array} \right] (\text{NO}_3)_4$	272,121	201,2	95,7	105,5	2,10
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4 \text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \end{array} \text{Co} (\text{NH}_3)_4 \end{array} \right] (\text{SO}_4)_2$	237,758	160,4	83,9	76,5	1,91
$[(\text{NH}_3)_5 \text{Cr} - \text{OH} \cdots \text{Cr} (\text{NH}_3)_5] \text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	295,118	211,7	105,9	105,8	2,00

Из значений электронной (вместо P_E взято значение R_D) и атомной поляризации у приведенных выше соединений видно, что атомная поляризация составляет довольно большую долю в общей поляризации двух-

ядерных соединений. Это говорит о присутствии ионного типа связей в этих соединениях между внешнесферными ионами и комплексными катионами. Правда, если сравнивать значения коэффициентов ионности ζ для этих же соединений, равные от 1,76 до 2,10, со значениями коэффициентов ионности типичных ионных соединений галогенидов щелочных металлов (порядка 2—3 единиц), можно сделать вывод, что связи внутри сферы комплексного иона имеют резко выраженный ковалентный характер.

Учитывая, что рефракция неорганических соединений, в которых имеется ковалентная связь, складывается из связевых рефракций [9], мы рассчитали ионную рефракцию двухядерных катионов.

Так как все исследованные нами соединения электролиты, то рефракцию внешнесферных ионов мы вычитали из молекулярной рефракции всего соединения, как и атомную рефракцию воды в случаях кристаллогидратов.

Значениями рефракции ионов и атомной рефракции воды мы пользовались из литературных данных.

Значения ионных рефракций двухядерных катионов приведены в табл. 3.

Таблица 3

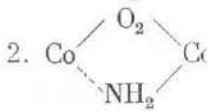
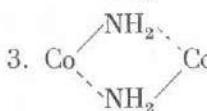
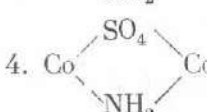
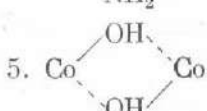
Формула комплексного иона	R
$[(\text{NH}_3)_5\text{Co} - \text{O}_2 - \text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{++++}$	64,46
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4\text{Co} - \text{NH}_2 \cdots \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \\ \text{Cl} \qquad \qquad \qquad \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^{++++}$	62,54
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{O}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_3 \diagup \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right]^{++++}$	57,86
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right]^{++++}$	52,14
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{SO}_4 \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right]^{++++}$	68,77
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_3 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \diagdown \\ \diagdown \text{NH}_2 \diagup \end{array} \text{Co} \cdots \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \\ \text{H}_2\text{O} \qquad \qquad \qquad \text{H}_2\text{O} \end{array} \right]^{++++}$	51,73
$\left[\begin{array}{c} (\text{NH}_3)_4\text{Co} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \end{array} \right]^{++++}$	54,64
$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr} - \text{OH} \cdots \text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{++++}$	55,68

Исходя из этих данных и из полученных одним из нас* ранее данных по рефракции $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ мы высчитали связевые рефракции для двух кобальтовых ядер, связанных одним и двумя мостиками.

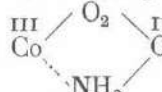
Из приведенных выше данных о рефракции одноядерных комплексных соединений мы высчитали связевую рефракцию $R_{[\text{Co}-\text{NH}_3]} = 5,46$; вычитая

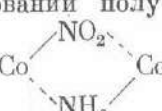
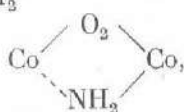
* Доклад на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве (1950).

общее число связевых рефракций $R_{[Co-NH_3]}$ из рефракции двухядерного катиона (где нет других внутрисферных заместителей), мы получили следующие данные по связевым рефракциям двух кобальтовых ядер с разными мостиками:

1. Co — O ₂ — Co	9,86
2. 	14,18
3. 	8,46
4. 	25,04
5. 	10,94

Нужно заметить, что при расчете указанных выше связевых рефракций для двухядерных групп мы не принимали во внимание возможное трансвлияющее действие внутрисферных неаммиачных аддендов, таких, как NH₂, OH, O₂, NO₂ и SO₄, имеющих в многоядерных соединениях.

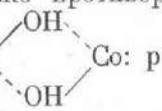
Расчет связевой рефракции для группы  Co, в которой принято считать один атом Co четырехвалентным, является приближенным, так как мы исходим при расчете рефракции $R_{[Co-NH_3]}$ из соединений трехвалентного кобальта.

На основании полученных выше данных можно сделать вывод, что у группы  Co, несмотря на увеличение числа атомов, по сравнению с группой  Co, величина связевой рефракции намного

меньше связевой рефракции последней.

Наименьшая величина связевой рефракции у этой группы говорит о прочности связи в ней, что находится в полном соответствии с опытными данными [5].

Сравнительно небольшая величина связевой рефракции у группы Co—O₂—Co не может быть объяснена прочностью связей в этой группе (пероксосоединения непрочны), а, повидимому, меньшим числом атомов в этой группе по сравнению с другими, приведенными выше.

Несколько противоречив результат расчета связевой рефракции для группы  Co: рефракция ее больше связевой рефракции группы

Co—O₂—Co, что мало вероятно.

Это противоречие, повидимому, можно объяснить некоторой неточностью полученных нами данных, так как рефракция рассчитана нами только из одного соединения, в то время, как для большей точности значения их лучше получить из нескольких соединений.

Поступило в редакцию
25 октября 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вернер. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., ОНТИ, 1936, 346—348.
2. K. M. Asmussen. Magnetokemiske Udersgelser over norganiske Komplexforbindelser. Kobenhavn, 1944.
3. J. Shibata. Jour. of the Colege of Soc. Imp. Univ. of Tokyo, 37, art. 8, 19, 1916.
4. J. Ohuagi. Bull. Chem. Soc. Japan, 1940, 15, 186.
5. A. Werner. Ann., 1910, 375, 1.
6. A. Werner. Ber., 1907, 40, 4116, 4120.
7. S. M. Jørgensen. Z. angew. Chem., 1898, 16, 184.
8. Г. Б. Бокий. Иммерсионный метод, Изд-во МГУ, 1948.
9. М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18; 1948, вып. 21; 1949, вып. 22.
10. И. И. Черняев. Усп. хим., 1936, вып. 5, 1179.
11. М. М. Якшин. ДАН СССР, 1944, 32, 133.