

В. И. БЕЛОВА

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ИРИДИЯ

В химии иридия имеется много спорных вопросов, для решения которых требуется привлечение различных методов исследования, в том числе и магнитного, тем более, что магнитные свойства соединений иридия почти не изучались [1—4].

Ниже сообщаются некоторые результаты проводимого нами исследования комплексных соединений трехвалентного иридия.

Все исследованные до сих пор комплексные соединения трехвалентного иридия оказались диамагнитными со значениями восприимчивости того же порядка, как и у соединений платины. Как известно, метод Гуи для измерения магнитной восприимчивости требует довольно значительных количеств исследуемых веществ. Приготовление в больших количествах некоторых соединений иридия представляет трудную задачу. Требовалось найти достаточно точный метод измерения магнитной восприимчивости, который позволил бы работать с небольшими количествами исследуемого вещества. Был выбран метод Саксмита [5, 6], при котором кольцо из фосфористой бронзы, жестко закрепленное в верхней точке, подвергается снизу воздействию вертикально направленной силы (сила, действующая на образец вещества, помещенного в магнитное поле). Деформация кольца под воздействием этой силы вызывает смещение луча света, последовательно отраженного двумя зеркальцами, укрепленными в тех точках кольца, где угловое смещение максимально. Это смещение светового луча (изображение щели осветителя) измеряется при помощи микроскопа или катетометра.

Инженер А. В. Концевич, конструировавший по нашей просьбе этот прибор, предложил применять вместо целого кольца только работающую часть (около 90°) дуги кольца. Это повысило чувствительность, примерно, в четыре раза и дало возможность применять для измерения восприимчивости слабомагнитных тел более жесткие полоски фосфористой бронзы, что снизило опасность остаточной деформации. Метод очень чувствителен. При правильно устроенной системе отчета можно свободно измерять смещения образца вещества в вертикальном направлении порядка 10^{-5} см.

Весь прибор заключен в стеклянный кожух, состоящий из трех частей, соединенных между собой шлифами, поэтому замена одного измеряемого образца на другой не представляет затруднений. Стеклянный кожух связан с вакуумной установкой. Измеряемые образцы довольно точно помещаются в одну и ту же точку поля при помощи нагрузки, помещаемой, как и у Саксмита, на специальную легкую чашечку.

Созданная установка оказалась крайне чувствительной ко всякого рода внешним воздействиям. Потребовалась большая работа, чтобы устранить хотя бы частично передачу колебаний здания на установку. После испытаний ряда рекомендуемых в литературе antivибрационных подставок [7, 8] была выбрана подставка, предложенная Остроумовым, в которой чередуются тяжелые плиты с многослойными прокладками из тонкого сукна. Кроме применения antivибрационной подставки пришлось несколько переконструировать измерительную головку прибора с тем, чтобы по возможности поднять центр тяжести и приблизить его к точке крепления дуги кольца. После этого оказалось возможным приступить к измерениям магнитной восприимчивости.

Измерение смещения изображения цели осветителя производилось с точностью до 0,01 мм, что при имеющейся системе отсчета соответствует смещению образца на $6 \cdot 10^{-6}$ см (увеличение более, чем в 160 раз). Специально поставленными опытами было установлено, что соотношение между нагрузкой на кольцо и вызываемым ею смещением луча носит строго линейный характер.

При использовании дифференциального метода очень важно иметь по возможности постоянное значение dH^2/dx в достаточно большом объеме межполюсного пространства. Разработкой формы полюсных наконечников, удовлетворяющих этому требованию, занимались многие исследователи. После проведенных испытаний были выбраны наконечники формы, описанной Саксмитом [9], так как они обеспечивали достаточно постоянное значение dH^2/dx , и вместе с тем это значение не было так низко, как оказалось для наконечников, рекомендованных Фиредеем [10]. В литературе имеется описание полюсных наконечников очень сложной формы [11], обеспечивающих, по словам авторов, высокое и постоянное значение dH^2/dx в большом объеме межполюсного пространства. Проверить это не удалось, так как по имеющемуся описанию воспроизвести эти наконечники трудно.

Большое внимание было уделено выбору стекла для ампул, в которых производилось измерение магнитной восприимчивости изучаемых веществ. Было отобрано несколько стеклянных трубок, стекло которых при комнатной температуре показывало крайне низкое значение магнитной восприимчивости. Из этих трубок было изготовлено несколько ампул. В дальнейшем были отобраны ампулы с самым низким значением магнитной восприимчивости (две ампулы показали вообще нулевую магнитную восприимчивость). Такой подбор стекла сильно снизил погрешность, возникающую в результате больших поправок на стекло ампулы.

Для характеристики работы прибора сопоставим наши данные для измерений на «кольце» средней чувствительности с данными автора метода [5]. Если свести измерения к общей базе, то изменение нагрузки на 1 г вызвало на самом чувствительном кольце прибора Саксмита смещение изображения цели осветителя в 76,7 см, а на нашем приборе этой нагрузке отвечает 400 см. Это еще мало характеризует работу всей установки. Гораздо нагляднее это можно показать на измерении магнитной восприимчивости воды, являющейся основным эталоном при исследовании диамагнитных веществ. В измерениях Саксмита 0,491 г воды дали при наложении магнитного поля смещение зайчика на 0,301 см. На нашем приборе для значительно меньшей навески воды в 0,1804 г при напряженности поля 18 700 Ое наблюдалось смещение зайчика на 0,729 см.

В работе установки еще много недочетов, которые будут постепенно устранены, но ее высокая чувствительность, позволяющая работать с очень малым количеством вещества, что крайне важно для трудно

синтезируемых веществ, представляет большое преимущество, от которого отказаться нельзя.

Исследованные соединения готовились по известным из литературы методам и тщательно очищались. Соединения готовились по 2—3 раза. Каждый образец соединения анализировался на содержание иридия, а в случае азотсодержащих соединений дополнительно на азот*.

Измерения магнитной восприимчивости проводились при нескольких повторных наполнениях измерительной ампулы веществом для каждого полученного образца соединения. Чтобы убедиться в отсутствии ферромагнитных загрязнений, измерения проводились при нескольких значениях напряженности магнитного поля. Все опыты проведены при комнатной температуре.

В табл. 1 приводятся данные, характеризующие воспроизводимость результатов измерения.

Таблица 1

Магнитная восприимчивость цис-[IrPu₂H₂OCl₂]-1,5H₂O

Синтез	Навеска, г	-χ _r · 10 ⁶ , при напряженности поля в Ое			
		8300	16 000	17 900	18 700
1-й	{ 0,2625	0,383	0,389	0,380	0,382
	{ 0,2624	0,381	0,379	0,380	0,382
	{ 0,2621	0,389	0,385	0,383	0,383
2-й	{ 0,1788	—	0,388	0,386	0,388
	{ 0,1606	0,385	0,382	0,380	0,379
	{ 0,2552	0,379	0,380	0,385	0,386

Из табл. 1 видно, что воспроизводимость результатов можно признать удовлетворительной.

В табл. 2 даны средние данные из всех результатов измерения для исследованных соединений иридия.

Для изучавшихся нами ранее соединений двух- и четырехвалентной платины было проведено сопоставление найденных на опыте значений диамагнитной восприимчивости (ДВ) со значениями ДВ, вычисленными в предположении чисто ионного характера связей в рассматриваемых соединениях. На основании этого сопоставления был сделан вывод о ковалентном характере связей во всех изученных соединениях платины [12, 13].

Для подобного сопоставления на соединениях иридия, прежде всего, была вычислена по формуле

$$\chi = -0,790 \cdot 10^{-6} \sum \frac{n^* (n^* + 1/2) (n^* + 1)}{(Z - S)^2}$$

диамагнитная восприимчивость предполагаемого иона трехвалентного иридия. Данные этого расчета представлены в табл. 3.

* Приношу искреннюю благодарность за товарищескую помощь Г. В. Дербишер, проводившей анализы на азот.

Таблица 2

Магнитная восприимчивость комплексных соединений трехвалентного иридия

Формула соединения	Магнитная восприимчивость	
	$-\chi_{\text{I}} \cdot 10^6$	$-\chi_{\text{моль}} \cdot 10^6$
$\text{K}_3 [\text{IrCl}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,368	212,4
$\text{K}_3 [\text{IrCl}_6]$	0,328	171,6
$\text{Na}_3 [\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,406	280,6
$\text{Na}_3 [\text{IrCl}_6]$	0,280	133,0
$(\text{NH}_4)_3 [\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,390	186,4
$(\text{NH}_4)_3 [\text{IrCl}_6]$	0,364	167,4
$\text{K}_3 [\text{IrCl}_5\text{Br}]$	0,292	165,7
$(\text{NH}_4)_3 [\text{IrCl}_5\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,283	147,9
$(\text{NH}_4)_3 [\text{IrCl}_5\text{Br}]$	0,248	125,1
$\text{K}_2 [\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$	0,192	112,6
Цис-К $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,385	211,8
Транс-К $[\text{IrPy}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,388	213,5
Цис- $\text{NH}_4 [\text{IrPy}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,394	208,5
Транс- $\text{NH}_4 [\text{IrPy}_2\text{Cl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,396	209,5
Граневый- $[\text{IrPy}_3\text{Cl}_3]$	0,406	218,3
Реберный- $[\text{IrPy}_3\text{Cl}_3]$	0,411	221,0
Граневый- $[\text{IrPy}_2\text{H}_2\text{O Cl}_3] \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	0,384	193,0
Реберный- $[\text{IrPy}_2\text{H}_2\text{O Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,396	195,5
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$	0,404	119,0
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$	0,330	132,5

Таблица 3

Диамангнитная восприимчивость предполагаемого иона Ir^{3+}

Группа электронов	$Z - S$	$\frac{n^* (n^* + \frac{1}{2}) (n^* + 1)}{(Z - S)^3}$	Диамангнитная восприимчивость Ir^{3+}
$1s^2$	76,7	0,0010	$-35,8 \cdot 10^{-6}$
$2s^2$	74,65	0,0107	
$2p^6$	72,85	0,0339	
$3s^2$	67,85	0,0547	
$3p^6$	65,75	0,1753	
$3d^{10}$	57,05	0,3871	
$4s^2$	51,35	0,2050	
$4p^6$	49,25	0,6684	
$4d^{10}$	39,05	1,7318	
$4f^{14}$	29,15	4,4530	
$5s^2$	21,45	1,565	
$5p^6$	19,35	5,769	
$5d^6$	8,45	30,250	
		$\Sigma = 45,3$	

В табл. 4 для нескольких из изученных соединений иридия сопоставлены найденные на опыте значения ДВ и вычисленные в предположении чисто ионных связей в этих соединениях.

Таблица 4

Сопоставление опытных и расчетных данных для некоторых соединений иридия

Формула соединения	— $\chi_{\text{моль}} \cdot 10^4$		Разность ($\chi_{\text{эксп.}} - \chi_{\text{расч.}}$) $\cdot 10^4$
	экспериментальные данные	данные расчета	
$\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$	171,6	220,9	49,3
$\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$	133,0	196,6	63,6
$(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$	167,4	216,1	48,7
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	119,0	188,5	69,0
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	132,5	205,0	72,5

Из табл. 4 видно, что по абсолютному значению найденные на опыте значения ДВ всегда ниже, чем вычисленные, как это было обнаружено и для платины, но абсолютная величина разности больше.

Можно сказать, что заключение о ковалентном характере связей аддендов с центральным атомом вполне справедливо и для изученных соединений трехвалентного иридия. Это согласуется с данными магнитного исследования соединений четырехвалентного иридия [4].

Среди исследованных соединений имеются четыре пары геометрических изомеров. Значения ДВ изомерных соединений в пределах ошибок опыта совпадают. Это наблюдалось и на соединениях других элементов. Очевидно геометрическая изомерия в отношении магнитной восприимчивости является эффектом второго порядка, и требуется резкое повышение точности измерений, чтобы можно было говорить о влиянии такого рода изомерии на магнитную восприимчивость.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что измерение магнитной восприимчивости по методу Саксмита дает довольно точные результаты и требует небольших количеств исследуемого вещества.

2. Измерена магнитная восприимчивость ряда комплексных соединений трехвалентного иридия.

3. На основании полученных данных сделан вывод о преобладающе-ковалентном характере связей иридия с внутрисферными заместителями в изученных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rosenbohm. *Z. phys. Chem.*, 1919, **93**, 693.
2. D. P. Mellor. *Proc. Roy. Soc. (N. S. Wales)*, 1944, **77**, 445.
3. D. M. Bose, H. G. Bhar. *Z. phys.*, 1928, **48**, 716.
4. J. Owen, K. W. H. Stevens. *Nature*, 1953, **171**, 836.
5. W. Sucksmith. *Phil. Mag.*, 1929, **8**, 158; 1932, **14**, 1115.
6. W. Sucksmith, R. R. Pearce. *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **A 167**, 489.
7. R. Müller. *Ann. Phys.*, 1929 [5] **4**, 613.
8. Д. Стронг. *Практика современной физической лаборатории*. Л., ОГИЗ, 1948.
9. W. Sucksmith. *Proc. Roy. Soc.*, 1939. **A 170**, 551.
10. R. A. Fereday. *Proc. Phys. Soc.*, 1931, **43**, 383.
11. A. Pasault, J. Hoarau, J. Jousset-Dubien. *C. r.*, 1951, **232**, 1932.
12. Я. К. Сыркин и В. П. Белова. *Журн. физ. химии*, 1949, **23**, 664.
13. В. И. Белова. *Диссертация*. ИОНХ АН СССР, М., 1950.