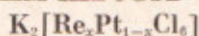


Н. А. СУББОТИНА, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, академик В. И. СПИЦЫН

**МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**



Уменьшение эффективного магнитного момента у соединений второго и третьего переходных периодов по сравнению с «только спиновой» величиной обычно связывается с антиферромагнитным взаимодействием типа  $M-L-M$  или  $M-L-L-M$  из-за увеличения делокализации несвязанных электронов центрального атома на лиганды (<sup>1-3</sup>). В частности, заниженный  $\mu_{эфф}$  соединений типа  $M_2ReX_6$  объясняется именно этим обстоятельством, несмотря на слоисто-островную структуру (<sup>4</sup>), казалось бы полностью исключающую всякую возможность магнитного обмена между

Таблица 1

Магнитная восприимчивость системы  $K_2ReCl_6 - K_2PtCl_6$

		100% $K_2ReCl_6$									
$T^\circ K$		294	266	244	219	177	146	119	80		
$\chi_M \cdot 10^6$		4 711	5 026	5 389	5 790	6 653	7 422	8 415	10 109		
$\mu_{эфф}$		3,35	3,29	3,24	3,21	3,09	2,95	2,84	2,56		
		24,79% $K_2ReCl_6$									
$T^\circ K$		296	280	255	227	191	157	140	80		
$\chi_M \cdot 10^6$		4 723	4 997	5 485	6 054	7 094	8 348	9 170	14 340		
$\mu_{эфф}$		3,36	3,36	3,36	3,32	3,30	3,25	3,21	3,03		
		14,80% $K_2ReCl_6$									
$T^\circ K$		295	283	259	232	215	164	148	114	78	
$\chi_M \cdot 10^6$		4 819	5 017	5 475	6 159	6 589	8 427	9 453	11 550	14 702	
$\mu_{эфф}$		3,38	3,38	3,38	3,39	3,37	3,33	3,30	3,26	3,05	
		5,68% $K_2ReCl_6$									
$T^\circ K$		298	286	262	239	221	203	175	156	98	80
$\chi_M \cdot 10^6$		5 129	5 270	5 629	6 139	6 558	7 609	8 010	8 879	13 308	16 000
$\mu_{эфф}$		3,51	3,49	3,45	3,44	3,42	3,46	3,36	3,36	3,26	3,23

парамагнитными атомами. С другой стороны, Камимура и Сугано показали (<sup>7</sup>), что для элементов третьего переходного периода спин-орбитальное взаимодействие заметно влияет на  $\mu_{эфф}$  даже в случае электронной конфигурации  $d^3$ . В благоприятных условиях оба фактора могут оказывать соразмерное влияние на уменьшение магнитного момента. Поэтому целесообразно изучить зависимость  $\mu$  от  $T$  для подобных соединений в условиях, которые исключали бы влияние спин-спинового обменного взаимодействия антиферромагнитного типа. Наиболее эффективен для этой цели метод диамагнитного разбавления. В работе (<sup>8</sup>) приведены результаты измерения магнитной восприимчивости  $K_2ReCl_6$ , растворенного в  $K_2PtCl_6$ , однако непонятно, получены ли эти данные экстраполированием к бесконечному разбавлению экспериментальных величин или относятся к какому-либо определенному составу. Авторы не сообщают также и результатов рентгенографического исследования, подтверждающих образование твер-

дых растворов в изучаемой системе. Поэтому мы считали целесообразным уточнить условия, при которых максимально исключается влияние спиинового обмена.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования температурной зависимости  $\mu_{эф}$  гексахлорорената калия, растворенного в изоморфном и диамагнитном гексахлороплатинате калия.

Твердые растворы  $K_2ReCl_6 - K_2PtCl_6$  готовились тщательным растиранием в ступке соответствующих количеств исходных соединений и последующим растворением в горячем 1 M растворе HCl. При охлаждении на магнитной мешалке из раствора выкристаллизовывались однородные осадки.

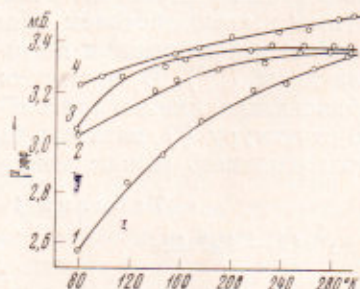


Рис. 1. Зависимость  $\mu_{эф} - T^{\circ}K$  твердых растворов  $K_2ReCl_6 - K_2PtCl_6$ . 1 — 100%  $K_2ReCl_6$ , 2 — 24,79, 3 — 14,80, 4 — 5,68%

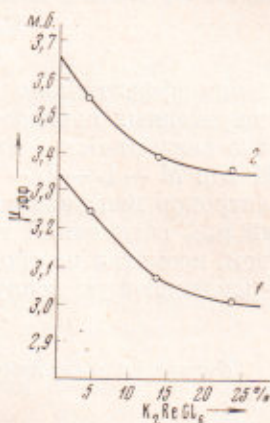


Рис. 2. Зависимость  $\mu_{эф} -$  состав твердых растворов  $K_2ReCl_6 - K_2PtCl_6$  при 80 (1) и 295° K (2)

Предварительными опытами найдено, что область существования твердых растворов исследуемой системы ограничена 30%  $K_2ReCl_6$ . Рентгенографическое исследование системы  $K_2ReCl_6 - K_2PtCl_6$  подтвердило образование твердых растворов.  $K_2ReCl_6$  и  $K_2PtCl_6$  имеют кубические гранецентрированные решетки с периодами  $a = 9,861$  и  $9,730$  Å соответственно (9, 10). Ниже представлены периоды решеток твердых растворов.

Концентрация $K_2PtCl_6$ , мол. %	100	94,32	85,20	75,24
$a$ , Å	9,749	9,749	9,763	9,766

Измерение магнитной восприимчивости проводилось методом Фарадея в интервале температур 80—300° K в атмосфере газообразного аргона при давлении 20 мм рт. ст.

Вычисление восприимчивости выполнено на основе закона аддитивности Видемана по формуле:

$$\chi_{т.р.} = \chi_1\gamma_1 + \chi_2\gamma_2 + \dots + \chi_N\gamma_N$$

где  $\chi_i$  и  $\gamma_i$  — восприимчивость и молярная доля  $i$ -го компонента системы. Восприимчивость  $K_2PtCl_6$  в интервале температур 80—295° K постоянна и равна  $\chi_{т.р.} = 200 \cdot 10^{-6}$ .

Полученные данные представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Как видно из данных табл. 1, магнитная восприимчивость растет с увеличением диамагнитного разбавления. Величина  $\mu_{эф}$  иона  $Re(IV)$  при температуре  $\sim 300^{\circ}K$  почти не зависит от концентрации. Для всех исследованных твердых растворов магнитный момент  $Re(IV)$  с уменьшением температуры снижается медленнее, чем в случае чистого  $K_2ReCl_6$ . Так, для твердых растворов с концентрациями 24,79 и 14,80%  $K_2ReCl_6$  величина  $\mu_{эф}$  остается постоянной вплоть до 200° K и только после этой

температуры начинает уменьшаться. Экстраполирование кривых  $\mu_{\text{эфф}}$  — состав к бесконечному разбавлению при температурах 80 и 295° К (рис. 2) дает величины магнитных моментов 3,37 и 3,66 м.Б. соответственно.

Авторы работы (7) считают, что величина  $\eta^* = 1,3$ , характеризующая примешивание состояний с меньшей мультиплетностью к основному посредством спин-орбитального взаимодействия, для  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  вполне разумна. При внесении поправки на спин-орбитальное взаимодействие в магнитный момент по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = \mu_{\text{т.с}} \left( 1 - \frac{4\zeta_d}{30Dq} \right)$  низкая величина магнитного момента при  $T = 295^\circ \text{K}$  для  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  становится объяснимой.

Проведенные нами исследования позволяют сделать вывод, что уменьшение эффективного магнитного момента  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  при комнатной температуре определяется спин-орбитальным взаимодействием, тогда как при малых  $kT$  на первый план выступает спин-спиновый обмен антиферромагнитного типа.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
13 II 1970

Московский физико-технический институт

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Owen, A. Cooke et al., Proc. Roy. Soc., A, 250, 97 (1959). <sup>2</sup> Cf. Liddiard, Reports Progr. Phys., 17, 201 (1954). <sup>3</sup> B. N. Figgis, J. Lewis, T. E. Mabbs, J. Chem. Soc., 1961, 3138. <sup>4</sup> J. C. Eisenstein, J. Chem. Phys., 34, 1628 (1961). <sup>5</sup> В. И. Белова, Я. К. Сыркин и др., ЖСХ, 5, 281 (1964). <sup>6</sup> B. Elinor Adman, T. N. Margulis, Inorg. Chem., 6, 210 (1967). <sup>7</sup> H. Kamimura, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1264 (1961). <sup>8</sup> A. D. Westland, N. C. Bhiwandker, Canad. J. Chem., 39, 1284 (1961). <sup>9</sup> B. Aminoff, Zs. Krystallogr., 94, 247 (1936). <sup>10</sup> W. A. Frederikse, H. J. Verweel, Rec. trav. chim., Pays — Bas, 47, 904 (1928).

\*  $\eta = \zeta_d / (3B + C)$ , где  $\zeta_d$  — константа спин-орбитального взаимодействия для одного  $d$ -электрона, а  $B$  и  $C$  — параметры Рака.