

УДК 541.139

ХИМИЯ

В. Т. КАЛИННИКОВ, Н. П. ЛИПАТОВА, О. Д. УБОЖЕНКО, А. А. ЖАРКИХ

ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДНЫХ И ОКСИГАЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Nb(IV)

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 26 X 1972)

Магнитные свойства Nb^{IV} изучались преимущественно для соединений типа NbX₄·2L, где X — галоидные атомы Cl или Br, а L — азот-, серу- или кислородсодержащие лиганды. Эти свойства оказались весьма нетривиальными (¹, ²).

Представляло интерес провести термоманитные исследования также некоторых октаэдрических комплексов типа M₂^INbCl₆ и комплексов с неэквивалентными лигандами типа M₂^INbOCl₄, синтезированных ранее (³) одним из авторов настоящего сообщения. Магнитная восприимчивость (χ) соединений M₂^INbCl₆ (M^I = NH₄, Rb и Cs) и M₂^INbOCl₄ (M^I = Rb и Cs) измерена нами по методу Фарадея в температурном интервале от 80 до 300° К. Рассчитанные значения χ и эффективных магнитных моментов (μ_{эфф}) представлены в табл. 1.

Установлено, что зависимость χ = f(T) не описывается законом Кюри ни для одного из исследованных соединений. Для комплексов M₂^INbCl₆ уже при комнатной температуре μ_{эфф} (1,14—1,18 м.Б.) оказываются существенно ниже чисто спиновой величины для d₁-конфигурации (1,73 м.Б.). При охлаждении образцов до 80° К μ_{эфф} монотонно уменьшается, достигая значений 0,7—0,8 м.Б. Такое магнитное поведение характерно и для других изученных соединений Nb^{IV} с квазиоктаэдрическим окружением центрального атома (¹, ²). Наблюдаемые аномалии магнитных свойств, по мнению авторов (¹, ²), обусловлены преимущественно эффектом возмущения основного состояния ²T_{2g}-спин-орбитальным взаимодействием (⁴).

Теоретический расчет температурной зависимости μ_{эфф} для терма ²T_{2g} выполнен Фиггисом (⁴) с учетом параметров λ (константы спин-орбитального взаимодействия), Δ (энергия расщепления между орбитальными уровнями основного терма ²T_{2g} низкосимметричной компонентой поля лигандов), k (фактора орбитального уменьшения, характеризующего степень делокализации неспаренного электрона центрального атома на атомы лигандов), а также параметра ν = Δ/λ.

Таблица 1

Магнитная восприимчивость соединений Nb^{IV} *

Соединение	T, °К	χ _м ^{10⁶} (ед. CGSM)	μ _{эфф} , м. Б.
Cs ₂ NbCl ₆	296	596	1,18
	190	668	1,01
	125	789	0,89
Rb ₂ NbCl ₆	79	934	0,76
	294	551	1,14
	206	591	1,00
(NH ₄) ₂ NbCl ₆	134	673	0,85
	79	876	0,74
	294	543	1,14
Rb ₂ NbOCl ₄	225	630	1,06
	138	818	0,95
	79	1209	0,87
Cs ₂ NbOCl ₄	295	244	0,75
	207	263	0,66
	131	302	0,56
	79	360	0,48
	295	433	1,01
	211	454	0,87
	132	540	0,75
	79	669	0,66

* Расчет диамагнитных поправок для χ_м см (¹²). μ_{эфф} = 2,84 (χ_м^{10⁶} · T)^{1/2} м. Б.

Наши экспериментальные величины $\mu_{\text{эфф}}$ в исследованном температурном интервале удовлетворительно согласуются с теоретическими при следующем наборе указанных параметров: $\lambda \sim 400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, $k \sim 1$, $v = 0$.

Значения λ сравнимы с таковыми и для других комплексов Nb^{IV} ⁽¹⁾ и представляются вполне разумными. Вместе с тем величины Δ и k не могут быть обоснованы физической моделью и вызывают серьезные сомнения. Действительно, $\Delta = 0$ равнозначно требованию строго октаэдрической симметрии комплексного иона $[\text{NbCl}_6]^{2-}$ с нулевым расщеплением орбитально вырожденного основного терма ${}^2T_{2g}$. Такая конфигурация уже вследствие эффекта Яна — Теллера энергетически менее выгодна, чем тетрагонально искаженный октаэдр ⁽⁵⁾. Кроме того, идеальное октаэдрическое расположение лигандов в координационной сфере комплексных соединений практически всегда искажается при конденсировании молекул в кристаллической решетке. Далее, величина параметра $k = 1$ является указанием на чисто ионный характер связей Nb—Cl в обсуждаемых соединениях. Однако в случае соединений 2-го и 3-го переходных периодов из-за больших значений радиальных составляющих волновых функций d -электронов эффекты ковалентности оказываются весьма существенными ⁽⁶⁾, что может быть подтверждено, в частности, наличием сверхтонкого расщепления от атомов лигандов в спектрах э.п.р. соответствующих соединений ⁽⁷⁾.

По этой же, вероятно, причине не будет строго выполняться (особенно при низких температурах) предположение о диамагнитной разбавленности парамагнитных ионов Nb^{IV} , лежащее в основе всех расчетов Фиггиса ⁽⁴⁾. В таком случае параметры кристаллического поля, с которыми согласуются экспериментальные значения $\mu = f(T)$, могут оказаться в значительной степени формальными, маскирующими более сложную причину магнитных аномалий.

Исследование рентгенограмм порошков комплексов $\text{M}_2^{\text{I}}\text{NbCl}_6$ показало ⁽²⁾, что кристаллы гексахлорниобатов имеют кубическую решетку и принадлежат к структурному типу K_2PtCl_6 . Такая структура исключает возможность прямого спин-спинового взаимодействия Nb—Nb или сверхобмена через Cl -мостики, поскольку все атомы Cl являются концевыми. Вместе с тем в изоструктурном соединении K_2IrCl_6 осуществляются косвенные обменные взаимодействия между ионами Ir^{IV} через мостики —Ir—Cl—Cl—Ir— ⁽⁸⁾. Не исключено, что аналогичный механизм обмена имеет место и в исследованных нами гексахлорниобатных комплексах, хотя «чистая» модель обменного взаимодействия между парамагнитными ионами со спинами $S = 1/2$ в полимерных цепочках ⁽⁹⁾ также оказалась неприменимой. Вероятнее всего, аномально низкий парамагнетизм обсуждаемых соединений обусловлен совокупными эффектами спин-орбитального и сверхобменного взаимодействия. Количественную оценку вклада каждого из эффектов можно получить лишь при надежном разбавлении в изоструктурной диамагнитной матрице.

Магнитные моменты оксихлоридных комплексов ниобия типа $\text{M}_2^{\text{I}}\text{NbOCl}_4$ уже при комнатной температуре более понижены по сравнению с чисто спиновой величиной, чем у гексахлорниобатов, и продолжают падать по мере дальнейшего охлаждения образца (см. табл. 1). Соединение NbOCl_2 вообще практически диамагнитно ($\chi_m' = 42 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$). В связи с низкой симметрией поля лигандов вокруг ионов Nb^{IV} из-за неэквивалентности лигандов спин-орбитальные эффекты не должны оказывать заметного влияния на магнитные свойства комплексов этого типа ⁽⁴⁾. Причиной аномально слабого парамагнетизма обсуждаемых соединений могут быть лишь спин-спиновые обменные взаимодействия. Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением радиуса катиона K^+ при переходе от рубидиевого комплекса к цезиевому наблюдается симбатное увеличение $\mu_{\text{эфф}}$ во всем исследованном температурном интервале. Отсутствие в и.-к. спектрах этих соединений полосы, отвечающей валентным колебаниям кратной связи Nb=O , указывает на мостиковые функции «ильных» атомов кислорода, че-

рез которые могут осуществляться сверхобменные взаимодействия между ионами Nb^{IV} . Аналогичный фрагмент $Nb-O-Nb$ имеется также и в структуре $NbOCl_2$ (¹⁰). Но в кристаллической решетке этого соединения ионы Nb^{IV} могут магнитно взаимодействовать между собой еще и по связи $Nb-Nb$, а также через Cl-мостики (¹⁰), вследствие чего спины неспаренных электронов оказываются полностью скомпенсированными.

Как известно, магнитные свойства оксихлорида ванадия $YOCl$ (также имеющего мостиковые атомы хлора и кислорода) и комплексов на его основе типа $M_2^IYOCl_4$ практически одинаковы (¹¹), что указывает на неизменность в обоих случаях фрагмента структуры, обуславливающего наблюдаемые аномалии магнитных свойств. Иная картина магнитного поведения наблюдается в случае $NbOCl_2$ и его производных типа $M_2^I NbOCl_4$. При переходе от $NbOCl_2$ к комплексам указанного типа магнитная восприимчивость существенно возрастает, и этот рост, как уже отмечалось, симбиотен увеличению радиуса катиона M^I , т. е., в отличие от ванадиевых комплексов, в этом ряду ниобиевых соединений происходит перестройка структуры (возможно, разрыв связи $Nb-Nb$), сопровождающаяся уменьшением обменных взаимодействий в $M_2^I NbOCl_4$ по сравнению с $NbOCl_4$. Зависимость восприимчивости комплексов $M_2^I NbOCl_4$ от радиуса M^I указывает на то, что катион M^I в кристаллической решетке соединения играет роль своеобразного диамагнитного разбавителя.

Привлечение модели изотропного обмена в линейных цепочках парамагнитных ионов со спинном $S = 1/2$ (⁹) для интерпретации магнитных свойств соединений $M_2^I NbOCl_4$ оказалось безуспешным, поскольку зависимость $\mu = f(T)$ не описывается с одним значением обменного интеграла во всем исследованном интервале температур. По-видимому, несмотря на некоторое диамагнитное разбавление ионов Nb^{IV} с помощью катионов M^I , обменные взаимодействия в кристаллической решетке комплексов все еще имеют сложный анизотропный характер, и в настоящее время не существует теории, позволяющей количественно учесть такие явления.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
17 X 1972

Московский физико-технический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. W. A. Fowles, D. I. Tidmarsh, R. A. Walton, *Inorg. Chem.*, **8**, 631 (1969).
- ² I. B. Hamilton, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.*, **9**, 1333 (1970).
- ³ И. С. Морозов, Н. П. Липатова, *ЖНХ*, **11**, 1018 (1966).
- ⁴ B. N. Figgis, *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 198 (1961).
- ⁵ И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, *Химическая связь в комплексных соединениях*, Кишинев, 1962.
- ⁶ Ю. М. Удачин, *Кандидатская диссертация*, М., 1967.
- ⁷ X. Куска, М. Роджерс, *ЭПР комплексов переходных металлов*, М., 1970.
- ⁸ B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3138.
- ⁹ A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1656.
- ¹⁰ H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.*, № 20, 833 (1964).
- ¹¹ В. Т. Калинин, А. И. Морозов и др., *ЖНХ*, **17**, 675 (1972).
- ¹² Современная химия координационных соединений, ред. Дж. Льюис и Р. Уилкинсон, гл. 6, ИЛ, 1963.