

Академик АН МССР А. В. АБЛОВ, В. В. ЗЕЛЕНЦОВ, В. И. ШИПИЛОВ,
Н. В. ГЭРБЭЛЭУ, Ч. В. ДЯТЛОВА

МАГНЕТОХИМИЯ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИОСЕМИКАРБАЗОНАТОВ Fe(III)

Тиосемикарбазонаты трехвалентного железа представляют собой новый класс комплексных соединений, в которых обнаружено явление спиновой изомерии, открытое нами ранее (¹). В настоящем сообщении приводятся результаты изучения статистической магнитной восприимчивости и спектров э.п.р. новых соединений этого класса. Методика синтеза этих комплексов аналогична описанной в работах (²⁻³). По своим магнитным свойствам соединения могут быть разделены на три подгруппы, описываемые ниже.

Высокоспиновые соединения. Среди исследованных порошкообразных образцов два соединения оказались высокоспиновыми (в.с.): $M[Fe(3,5\text{-Cl thsa})_2] \cdot 0,5H_2O$. I: $M=Li$, $\mu_{эфф}(80^\circ K)=5,95 \mu_B$, $\mu_{эфф}(300^\circ K)=5,93 \mu_B$; II: $M=Na$, $\mu_{эфф}=5,92 \mu_B$ во всем диапазоне температур. Магнитная восприимчивость их следует закону Кюри, а эффективный магнитный момент ($\mu_{эфф}$) практически точно соответствует спину $5/2$. Это говорит о том, что спиновое состояние ионов трехвалентного железа в исследованных комплексах 6A_1 .

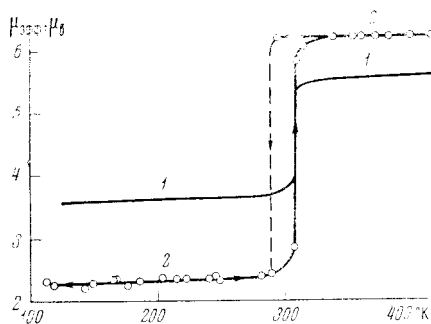


Рис. 1

Рис. 1. Температурный гистерезис в зависимости эффективного магнитного момента для соединения IV: $Fe[Fe(thpu)_2]_2 \cdot 0,5H_2O$; $\mu_{эфф}$ рассчитаны для центральных ионов Fe(III)

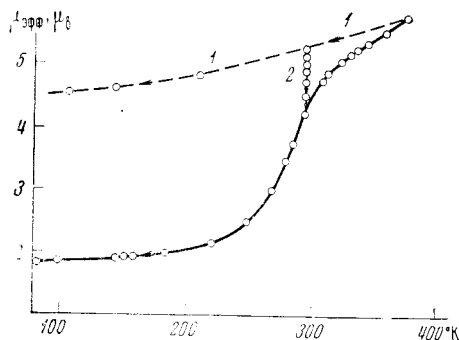


Рис. 2

Рис. 2. Изменение $\mu_{эфф}$ с температурой для соединения V: $Li[Fe(thnaf)_2] \cdot 0,5H_2O$ при быстром (1) и медленном (2) охлаждении образца

Эффективный g -фактор в.с. соединений (I — $g=3,35 \pm 0,08$; II — $g=3,75 \pm 0,15$) указывает на значительную величину кубического расщепления термина 6A_1 ($a \gg g\beta H$). Наблюдаемое изотропное значение g -фактора можно приписать нижнему крамерсову дублету с энергией $-2a$. Эффективный g -фактор соединения I соответствует теоретическому значению $-10/3$ (сильное кубическое поле) (¹), для соединения II значение g -фактора промежуточное между величинами 3,33 и 4,28 или 4,29, последние два соответствуют аксиальной ($D=-2/3a < 0$) (¹) или ромбической симметрии поля лигандов

($E \gg g\beta H$ ($^5, ^6$)). Параметры спектра сохраняются и при температуре жидкого гелия, т. е. соединения остаются в.с.

Таким образом, кристаллическое поле, создаваемое лигандами (3,5-Cl thsa) и внешнесферными катионами Li, Na, хотя и недостаточно для образования низкоспинового (н.с.) состояния иона Fe(III), тем не менее достаточно велико и значительно ($\sim 1-5 \text{ см}^{-1}$) расщепляет терм 6A_1 на три крамеровских дублета, причем в этом расщеплении большую роль играют и низкосимметричные компоненты поля.

Таблица 1

Магнетизм соединения III
 $\text{NH}_4[\text{Fe}(3,5\text{-Br thsa})_2]$ ($S=3/2$) (мол. вес. 744, $\chi_{\text{диа}}=368,2 \cdot 10^{-6}$ э.м.е.)

$T, ^\circ\text{K}$	$\chi_M' \cdot 10^{-6}$, э.м.е.	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$	$T, ^\circ\text{K}$	$\chi_M' \cdot 10^{-6}$, э.м.е.	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_B$
289,7	7443	4,17	220,9	9255	4,06
279,0	7658	4,15	186,8	10807	4,07
251,0	8348	4,11	169,8	11756	4,01
241,6	8607	4,10	125,4	15294	3,93
236,2	8823	4,10	91,4	20600	3,90
229,5	8953	4,07	77,1	23200	3,80

Соединение со спином $3/2$. Одно из исследованных нами соединений (III, см. табл. 1) имеет промежуточные значения $\mu_{\text{эфф}}$, соответствующие спину $3/2$. Магнитная восприимчивость его достаточно хорошо подчиняется закону Кюри — Вейсса, $\theta=20^\circ \text{ K}$. Это — первое и единственное пока соединение класса тиосемикарбазонатов трехвалентного железа, имеющее промежуточный спин $3/2$. При октаэдрической симметрии кристаллического поля терм 4T_1 ($S=3/2$) лежит примерно на 6000 см^{-1} выше точки пересечения уровней 6A_1 и 2T_2 на диаграмме Танабе и Сутано, поэтому только значительное понижение симметрии поля может расщепить терм 4T_1 таким образом, что основным состоянием окажется одна из его компонент.

Некоторое отклонение $\mu_{\text{эфф}}$ по сравнению со спиновым значением $3,87 \mu_B$ можно объяснить наличием спин-орбитальной связи в орбитальном триплете 4T_1 .

Фазовый переход н.с. — в.с. состояние. Ранее уже отмечалось ($^{7-9}$), что довольно большое количество тиосемикарбазонатов Fe(III) обладают аномальными магнитными свойствами: $\mu_{\text{эфф}}$ этих соединений при некоторой температуре T_K резко изменяется от н.с. до в.с. значений. Такая резкая зависимость вызвана фазовым переходом, связанным с изменением силы поля лигандов у полюсов железа (10).

В настоящей работе приведены новые примеры фазовых переходов из н.с. в в.с. состояние в комплексных соединениях класса тиосемикарбазонатов Fe(III). Наиболее ярко фазовый переход проявляется в зависимостях эффективного магнитного момента от температуры, которые показаны на рис. 1 и 2.

Для соединения IV $T_K=307^\circ \text{ K}$. При температурах ниже и выше T_K значения $\mu_{\text{эфф}}$ практически от температуры не зависят. Это соединение интересно тем, что по данным анализа ионы железа находятся как во внутренней, так и во внешней сферах комплекса. Причем во внутренней координационной сфере должен находиться трехвалентный, а во внешней — двухвалентный ион железа. Средние значения $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанные на один ион Fe, показаны на рис. 1, I. Поскольку ионы железа неэквивалентны, эти значения равны:

$$(\mu_{\text{эфф}}^{\text{сред}})^2 = 1/3 (\mu_{\text{эфф}}^{\text{Fe(II)}})^2 + 2/3 (\mu_{\text{эфф}}^{\text{Fe(III)}})^2.$$

Мы предположили, что ион Fe(II) находится в в.с. состоянии 5T_2 . Обычные значения $\mu_{\text{эфф}}$ для него близки к величине $5,5 \mu_B$, они больше спиновой величины из-за спин-орбитальной связи. Тогда оказывается, что ион Fe(III) претерпевает «обычный» переход из н.с. ($\mu_{\text{эфф}}=2,34 \mu_B$) в в.с. ($\mu_{\text{эфф}}=6,22 \mu_B$) состояние (кривая 2, рис. 1).

Соединение V при комнатной температуре имеет промежуточное значение $\mu_{\text{эфф}}=3,83 \mu_B$ ($288,9^\circ \text{K}$). Однако при понижении температуры величина $\mu_{\text{эфф}}$ уменьшается до н.с. значений ($1,94 \mu_B$ при $77,1^\circ \text{K}$), а при повышении температуры увеличивается до $5,60 \mu_B$ (при 377°K). Переход из н.с. в в.с. состояние осуществляется значительно более плавно, чем для соединения IV (см. рис. 2). Причем время установления термодинамического равновесия в образце значительно превышает времена измерения в данной температурной точке. После охлаждения образец остается в.с., но при дальнейшей выдержке в атмосфере сухого инертного газа (гелий, 4 мм рт. ст.) возвращается в исходное состояние.

Такой квазиобратимый характер перехода у образца V и температурный гистерезис у соединения IV (рис. 1), несомненно, связан с существованием метастабильных состояний, характерных для фазовых переходов первого рода. Поэтому наиболее вероятно, что промежуточное значение $\mu_{\text{эфф}}$ при $T \sim 300^\circ \text{K}$ (V) обусловлено смесью двух фаз — н.с. и в.с., а не состоянием 4A_1 с промежуточным спином.

Спектры э.п.р., к сожалению, не дают необходимой информации об основном состоянии соединения V при комнатной температуре: сигнал поликристаллического образца — размазанная линия очень слабой интенсивности.

Московский физико-технический институт

Поступило
10 III 1975

Институт химии
Академии наук МССР
Кишинев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Зеленцов, Л. Г. Богданова и др., ДАН, т. 207, № 2 (1972). ² В. В. Зеленцов, А. В. Аблов и др., ЖНХ, т. 17, 1229 (1972). ³ А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, ЖНХ, т. 15, 1854 (1970). ⁴ А. Д. Богомолова, В. А. Лазукин, И. В. Чепелева, ДАН, т. 168, 59 (1966). ⁵ T. Castner, G. S. Newell et al., J. Chem. Phys., v. 32, 668 (1960). ⁶ J. S. Griffith, Molec. Phys., v. 8, 213 (1961). ⁷ Е. В. Иванов, В. В. Зеленцов и др., ДАН, т. 191, 827 (1970). ⁸ В. В. Зеленцов, и др., ЖНХ, т. 18, № 10 (1973). ⁹ В. И. Шипилов, Тр. МФТИ, сер. общ. и мол. физ., 81 (1974). ¹⁰ В. И. Шипилов, В. В. Зеленцов и др., Письма ЖЭТФ, т. 19, 560 (1974).