

MAGNETOCHEMICAL
METHOD
OF INVESTIGATION –
NOVEL ASPECTS
OF USAGE

V. V. LUKOV

Basic features of one of the major methods of studying the magnetic characteristics, so-called magneto-chemical method are presented. Using examples, its usefulness for determining details of fine structure of complex transient metals as well as for analysis of reaction products in multicomponent systems and studying kinetics of solid phase transitions are shown.

Представлены основные положения одного из главных методов исследования магнитных характеристик – магнето-химического метода. На примерах продемонстрированы его возможности при определении деталей тонкого строения комплексов переходных металлов, при анализе продуктов реакции в многокомпонентных системах и при изучении кинетических особенностей твердофазных превращений.

МАГНЕТОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ – НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

В. В. ЛУКОВ

Ростовский-на-Дону государственный университет

Среди обширной группы современных, хотя и в разной степени доступных физических методов исследования находится магнетохимический метод, сущность и основные особенности которого изложены в статье [1]. Основная цель данной статьи – познакомить читателя с примерами нетрадиционного использования данного метода для решения проблем, имеющих общий методологический характер, а также отразить возможности магнетохимического метода при изучении нового класса магнитных материалов – полядерных координационных соединений.

Основной величиной, наиболее привычной для магнетохимиков, является так называемый магнитный момент иона. Чисто спиновое значение его, то есть вклад в магнитный момент, обусловленный только спином электронов, передается выражением

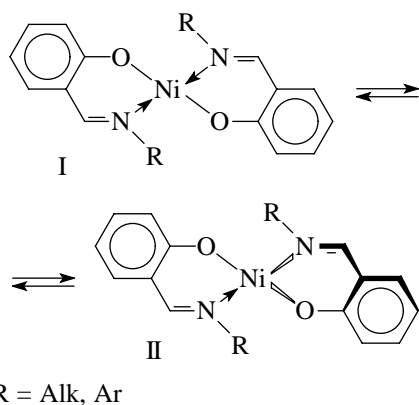
$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}, \quad (1)$$

где μ_s – спиновый момент в единицах магнетона Бора, μ_B , S – суммарный спин неспаренных электронов, g – так называемый фактор расщепления Ланде, равный отношению магнитного спинового момента, выраженного в магнетонах Бора, к спину, для свободного электрона $g = 2,0023$. Для многоэлектронных систем спиновый момент может быть рассчитан, согласно (1), при $g = 2$ и S , равном сумме проекций спинов всех неспаренных электронов (например, $S = 3/2$ или $1/2$ для трех неспаренных электронов). Так, легко показать, что спиновые моменты для 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 неспаренных электронов с параллельными проекциями спинов соответственно равны 1,73; 2,83; 3,87; 4,90; 5,92; 6,93 и 7,94 μ_B . При наличии в молекуле или ионе орбитального момента, то есть момента, связанного с движением электрона вокруг ядра, появляется заметный вклад в результирующий магнитный момент, обусловленный орбитальным моментом.

Как показывает опыт, экспериментально определенные магнитные моменты комплексных соединений ионов металлов первого переходного периода в большинстве случаев оказываются близкими к вычисленным чисто спиновым значениям [1]. Причина этого заключается в так называемом замораживании орбитального момента кристаллическим полем лигандов, то есть уменьшении орбитального вклада в результирующий магнитный момент

вследствие возмущающего действия лигандов на орбитальные состояния ионов переходных металлов в комплексах. В теории строения координационных соединений показано, что характер взаимного расположения энергетических уровней центрального атома в поле лигандов чувствителен к тонким деталям строения комплексов. В соответствии с этим магнитные свойства комплексов также существенно зависят от типа координации, замены одного лиганда на другой, изменения степени окисления ионов переходных металлов и т.д. Именно эта особенность выдвинула магнетохимический метод в ряд наиболее эффективных методов исследования электронного строения комплексов соединений переходных металлов. Общая схема получения необходимой информации из магнетохимических данных такова: в рамках определенной модели предполагаемого электронного и геометрического строения изучаемого соединения рассчитываются теоретические значения магнитного момента иона (которые могут и отличаться от чисто спиновых величин), затем проводится сравнение с экспериментом. При достаточно хорошем совпадении данных соответствующая модель строения принимается как наиболее вероятная. Конечно, в большинстве случаев желательно использовать сочетания магнетохимического метода с данными рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЭПР, инфракрасной и оптической спектроскопии и т.д. [2], однако относительная простота и экспрессность магнетохимического метода, как уже отмечалось выше, обуславливают подчас его уникальность.

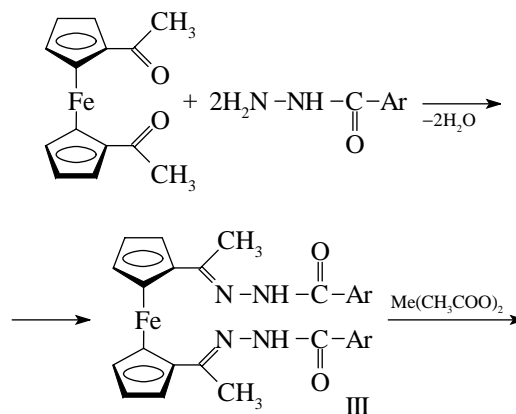
Так, например, с помощью этого метода для комплексных соединений двухвалентного никеля было доказано наличие в растворах структурного равновесия квадрат–тетраэдр, представленного схемой

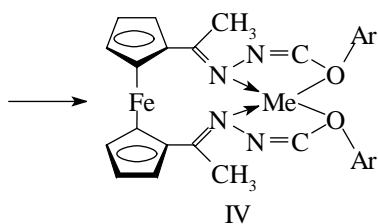


В рамках теории кристаллического поля [3] можно показать, что комплексы двухвалентного никеля, в которых координационный узел центрального иона имеет плоскостное строение (структура I), являются диамагнитными, все восемь электронов $3d$ -подуровня иона Ni спарены. В то же время комплексы с тетраэдрическим или октаэдрическим строением координационного узла (струк-

тура II) являются парамагнитными, поскольку в этих случаях ион Ni^{2+} имеет два неспаренных электрона. Учитывая, что результирующий магнитный момент многокомпонентной системы, как и величина магнитной восприимчивости, обладает свойством аддитивности, относительно легко может быть решена и аналитическая задача – определение концентрации каждого из компонентов (в нашем случае соединений I и II). Подобных примеров можно было бы привести чрезвычайно много. Желая более детально познакомиться с современным состоянием исследований в области магнетохимии комплексов переходных металлов рекомендуем уже упоминавшуюся монографию [3], а также статьи в журналах “Координационная химия” и “Журнал неорганической химии” за последние годы. В рамках данной статьи представляется уместным показать, как использование классических приемов традиционных физических методов исследования при неформальном творческом подходе к анализу результатов позволяет устанавливать совершенно новые и неожиданные характеристики вещества.

Так, анализ литературных данных показал, что магнитным свойствам гетерометаллических комплексов производных ферроцена [4] не уделялось должного внимания. Тем не менее известно, что сам ферроценовый фрагмент во всех соединениях, изученных магнетохимическим методом, является диамагнитным, подобно исходному незамещенному ферроцену. В соответствии с особенностями электронного строения ферроцена, равно как и многих других сандвичевых соединений, считается, что атом железа в нем находится в нулевой степени окисления, причем все шесть электронов d -подуровня являются спаренными. В этой связи представлялось интересным определить, возможно ли путем перевода производных ферроцена в состояние биядерных комплексов (то есть содержащих атомы железа и какого-либо металла) изменить магнетохимические характеристики ферроценового фрагмента. С этой целью были направлены получены “лиганды” III и комплексы на их основе IV [5]:





IV
 $Me = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}$

Измерение магнитных моментов комплексов IV показало, что в отличие от исходных диамагнитных лигандов III все они парамагнитные, причем величины магнитных моментов для $Me = Cu^{2+}, Ni^{2+}$ значительно превышают чисто спиновую величину, а для комплексов с ионами металлов, не содержащими неспаренных электронов на d-подуровне (“диамагнитными”), то есть с Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+} они находятся в интервале 1,14–2,54 μ_B (табл. 1).

Можно было бы предположить, что аномальные магнитные свойства комплексов типа IV обуславливаются появлением парамагнетизма ферроценового фрагмента из-за отклонения циклопентадиенильных колец от копланарности вследствие структурных искажений, возникающих в ферроценовом фрагменте при комплексообразовании. В пользу такого предположения свидетельствовала линейная корреляция между значениями магнитных моментов комплексов IV с $Me = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ и величинами ионных радиусов этих металлов (рис. 1).

Было предположено, что появление парамагнетизма обусловлено таким изменением молекулярных орбиталей ферроцена, при котором становится возможным переход иона Fe^{2+} в высокоспиновое состояние с суммарным спином $S = 2$. Однако изучение спинового состояния иона Fe^{2+} с помощью спектроскопии ядерного гамма-резонанса [2] показало, что в соединениях III и IV суммарный спин иона Fe^{2+} $S = 0$, то есть атомы железа не имеют неспаренных электронов. На основании тщательного и всестороннего анализа возможных причин парамагнетизма ферроценовых комплексов с $Me = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ было сделано заключение, что причиной парамагнетизма этих соединений является адсорбированный в процессе синтеза кислород. Молекула кислорода, как хорошо известно, является парамагнитной, поскольку содержит два неспаренных

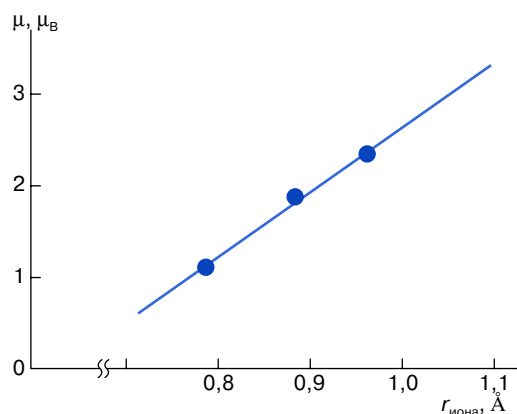


Рис. 1

электрона. Действительно, проведенный синтез комплексов типа IV с $Me = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$ в атмосфере аргона позволил получить комплексы того же состава, но диамагнитные (см. табл. 1). В то же время магнитные моменты аналогичных комплексов меди(II) и никеля(II), синтезированных в атмосфере аргона, являются “обычными” для одного и двух неспаренных электронов соответственно (см. табл. 1). Подтверждением предположения о влиянии кислорода служил тот факт, что величины магнитных моментов комплексов с “диамагнитными” ионами изменяются со временем и под действием видимого света или другого вида излучения. Например, парамагнитный комплекс типа IV с $Me = Zn^{2+}$ переходит в диамагнитное состояние при воздействии на него УФ- или рентгеновского излучения. При этом отмечена убыль массы комплекса, соответствующая по величине содержанию кислорода, рассчитанному на основании данных магнетохимических измерений.

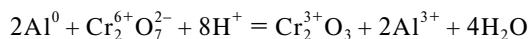
Можно предположить, что комплексы типа IV образуют с кислородом соединения типа клатратов. Возможно, образуются относительно слабые π -комплексы кислорода с несколько деформированными вследствие комплексообразования циклопентадиенильными кольцами. С этих позиций линейная корреляция между значениями эффективных магнитных моментов и величинами ионных радиусов объясняется соответственно большим содержанием парамагнитного кислорода в соединениях с большим ионным радиусом, для которых создаются более предпочтительные стерические условия, позволяющие адсорбировать молекулярный кислород.

Следующий пример демонстрирует прикладные возможности магнетохимического метода исследования. Хорошо известно, что для защиты металлов от коррозии широко используют так называемые компаунды – смеси веществ преимущественно неорганической природы, образующие защитные пленки на поверхности материалов после соответствующей обработки. Примером является компаунд

Таблица 1

Условия синтеза – воздух		Условия синтеза – аргон	
Me^{2+}	μ, μ_B	Me^{2+}	μ, μ_B
Cu	2,89	Cu	1,84
Ni	3,56	Ni	3,30
Zn	1,14	Zn	диа
Cd	1,83	Cd	диа
Hg	2,54	Hg	диа

марки ПМС-Ю, представляющий собой суспензию алюминиевого порошка в растворе H_3PO_4 с добавками CrO_3 и MgO . Защитная пленка образуется при нанесении данного компаунда на поверхность металла с последующей термической обработкой при $t \sim 500^\circ C$ [6]. Изучение физико-химических характеристик этого покрытия показало, что оно, во-первых, обладает двухфазной структурой, состоящей из слоя металлического алюминия и стекловидной массы серо-зеленого цвета, и, во-вторых, твердость слоя, а также его коррозионная стойкость и адгезионные свойства существенно выше, нежели у алюминиевых покрытий. При этом в первую очередь обращало на себя внимание то необычное обстоятельство, что компактный алюминиевый слой образовался при температуре, существенно более низкой, нежели температура плавления чистого алюминия ($660,1^\circ C$). Привлечение магнетохимического метода позволило определить механизм формирования и защитного действия данного покрытия. Так, было установлено, что все покрытия после термообработки становятся парамагнитными в отличие от исходного практически диамагнитного компаунда (слабым парамагнетизмом порошка металлического алюминия в данном случае можно пренебречь). Появление парамагнетизма могло быть объяснено единственным образом: как результат окислительно-восстановительной реакции между бихромат-ионами $Cr_2O_7^{2-}$ и металлическим алюминием, упрощенно представленной схемой

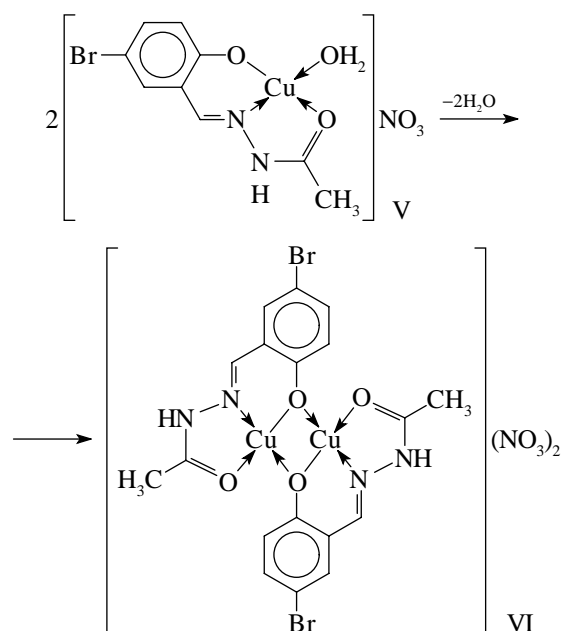


Образующиеся атомы хрома в степени окисления +3 в отличие от исходных атомов в степени окисления +6 обладают тремя неспаренными электронами. По известным из литературных данных значениям эффективного магнитного момента для атомов Cr^{3+} в оксиде Cr_2O_3 удалось рассчитать его количественное содержание в защитном покрытии, практически совпавшее с позже полученными результатами классического аналитического исследования. Именно появление оксида хрома (III) способствовало образованию вместе с полифосфатами магния и алюминия стекловидной фазы покрытия. При этом оксид хрома (III) являлся основным компонентом, обуславливающим повышение твердости и стойкости покрытия. Кроме того, понижение температуры плавления алюминия было вызвано образованием низкоплавкой эвтектики, состоящей из смеси Al , Cr_2O_3 и полифосфатов магния. На основании результатов исследования были предложены практически важные пути направленного модифицирования состава и свойств защитных компаундных покрытий.

Ограничение магнетохимического метода рамками рассмотренных выше примеров и положений не позволяет составить полноценное представление о возможностях метода. В частности, наиболее ярко

эти возможности раскрываются при изучении магнетохимического поведения полиядерных комплексных соединений (обменных кластеров), в которых упорядочение спинов неспаренных электронов [1] реализуется в пределах изолированной молекулы. И хотя даже качественное их рассмотрение заслуживает отдельного обсуждения, приведенный ниже частный результат исследования обменных кластеров находится, на наш взгляд, в общем русле примеров, когда нестандартный подход экспериментатора к возможностям того или иного физического метода позволяет несколько сместить ограничительные рамки этих возможностей.

Так, было показано, что комплекс V при комнатной температуре и атмосферном давлении самопроизвольно димеризуется в твердой фазе в соединение VI, причем процесс димеризации в указанных условиях необратим [7]:



Комплексное соединение VI является одним из простейших примеров упомянутых полиядерных координационных соединений, то есть систем, в которых изолированная молекула комплекса содержит два или большее число ионов металла. При этом если данные ионы парамагнитны, то между ними реализуется так называемое обменное взаимодействие, электростатическое по своей природе, приводящее в зависимости от особенностей электронного и геометрического строения полиядерной молекулы к ферро- или антиферромагнитному упорядочению спинов [1]. Поэтому, например, при антиферромагнитном характере взаимодействия спаривание спинов двух ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$) в комплексе VI приводит (даже при комнатной температуре) к существенно заниженному значению магнитного момента в расчете на один ион Cu^{2+} по

сравнению с чисто спиновой величиной $1,73\mu_B$. Последнее обстоятельство и послужило основой применения метода измерения статической магнитной восприимчивости для изучения кинетических особенностей процесса димеризации $V \rightarrow VI$. Хорошо известно, что удельная χ_g и молярная магнитные восприимчивости вещества являются величинами аддитивными, поэтому экспериментальное значение χ_g образцов, в которых протекает приведенное выше превращение, очевидно, может быть выражено через удельные магнитные восприимчивости мономера ($\chi_g^{\text{моно}}$) и димера ($\chi_g^{\text{ди}}$) следующим образом:

$$\chi_g^{\text{эксп}} = \alpha \chi_g^{\text{моно}} + (1 - \alpha) \chi_g^{\text{ди}},$$

где α – массовая доля мономера в образце.

Значение мольной доли мономера в образце $N^{\text{моно}}$ рассчитывали по формуле

$$N^{\text{моно}} = \frac{\alpha}{\frac{M^{\text{моно}}}{M^{\text{ди}}} (1 - \alpha) + \alpha},$$

где $M^{\text{моно}}$ и $M^{\text{ди}}$ – молекулярная масса мономера и димера соответственно.

В качестве $\chi_g^{\text{моно}}$ взято среднее значение удельной магнитной восприимчивости образцов в начальный момент времени, а в качестве $\chi_g^{\text{ди}}$ – среднее значение χ_g образцов по завершении процесса димеризации (через 10 суток). Результаты исследования магнитных свойств образцов как функции времени приведены на рис. 2 и 3.

Как видно из рис. 2 и 3, при $T = 290$ К зависимость мольной доли мономера в образцах от времени с момента $\tau = 10$ ч может быть описана выражением (2)

$$\ln N^{\text{моно}} = K\tau + b \quad (2)$$

($K = -0,0153 \pm 0,0002 \text{ ч}^{-1}$, $b = 0,1595 \pm 0,0008$, коэффициент корреляции $R = 0,9988$), которое аналогично кинетическому уравнению для реакции первого порядка.

Вместе с тем приведенные данные показывают, что в процессе димеризации наблюдается известный период индукции ($\tau < 10$ ч), отвечающий, по-видимому, структурным изменениям в кристаллической решетке образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глебов А.Н., Буданов А.Р. Магнетохимия: Магнитные свойства и строение веществ // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 7. С. 44–51.
2. Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии // Там же. 1996. № 5. С. 35–40.
3. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. М.: Наука, 1980. 302 с.

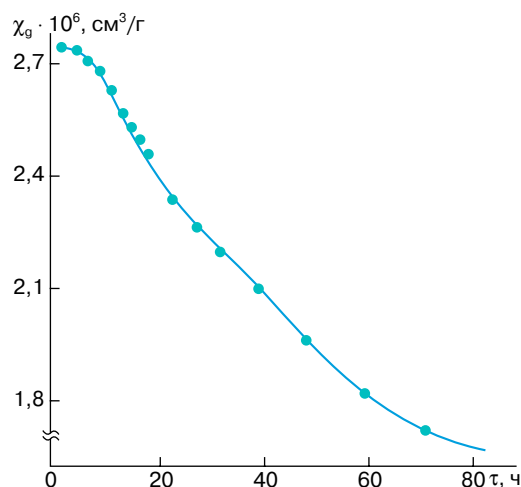


Рис. 2

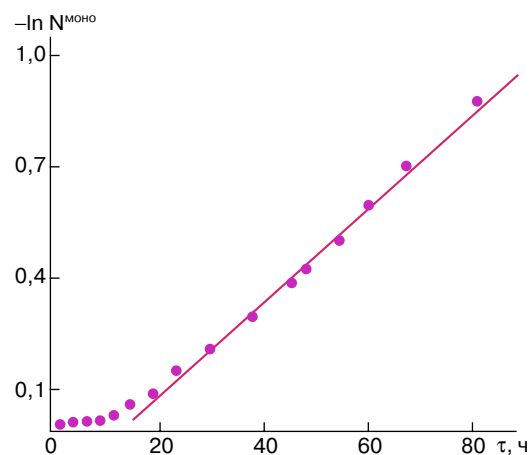


Рис. 3

4. Леменовский Д.А. Сандвичевые металлокомплексные соединения. Ферроцен // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 2. С. 65–69.

5. Коган В.А., Морозов А.Н., Луков В.В. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33, № 1. С. 133–139.

6. Мислер Ж.В., Луков В.В. и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25, № 4. С. 675–678.

7. Луков В.В., Левченко С.И., Коган В.А. // Координац. химия. 1997. Т. 23, № 5. С. 380–382.

* * *

Владимир Викторович Луков, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии Ростовского государственного университета. Область научных интересов – магнетохимия и ЭПР спектроскопия полиядерных комплексных соединений с органическими лигандами. Соавтор одной монографии и 92 научных статей.