

УДК 541.67+546.562

В. Н. Макагун, В. В. Печковский, А. К. Потапович

СПЕКТРЫ ЭПР И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
СЕЛЕНИТОВ МЕДИ

В ряде работ по изучению термической дегидратации синтетического дигидрата селенита меди и минерала халькоменита [1—4] было показано, что дегидратация этого соединения сопровождается частичным разрушением аниона и удалением двуокиси селена в газовую фазу, причем, как показано в работе [4], в результате этого процесса распадается каждый шестой анион SeO_3^{2-} . Реакции дегидратации и последующей термической диссоциации селенита меди исследовали в связи с их ролью в процессе извлечения селена из природного сырья и отходов различных производств. Изучение структуры $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] и состояния воды в нем методом ИК спектроскопии [6, 7] показало, что одна из молекул воды в селените находится в сильно возмущенном состоянии в результате координации ее катионом и образования весьма сильной водородной связи с соседним анионом SeO_3^{2-} . Это в известной мере предопределяет возможность «гидролитического» распада аниона при термической дегидратации соли. Однако эти данные не позволяют объяснить количественно степень протекания такого гидролиза, поскольку ИК спектры исходного гидрата и промежуточного гидрата $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ близки, за исключением перегиба при 2830 см^{-1} , появляющегося на низкочастотном крыле полосы с максимумом при 2890 см^{-1} .

Изучение магнитных свойств селенитов меди предпринято с целью установления возможной взаимосвязи между состоянием воды, входящей в первую координационную сферу парамагнитного катиона, магнитными взаимодействиями между катионами и особенностями процессов дегидратации таких соединений.

В качестве объектов исследования использовали дигидрат $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, промежуточный гидрат $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, рентгеноаморфный продукт полной дегидратации гидрата с брутто-составом $\text{CuO} \cdot 5\text{CuSeO}_3$, кристаллический селенит CuSeO_3 , основной селенит состава $2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$ и пироселенит меди CuSe_2O_5 . Способы получения и контроля их чистоты описаны в работах [4, 8].

В работе использованы методы электронного парамагнитного резонанса и магнитного взвешивания. Спектры ЭПР регистрировались на серийном радиоспектрометре РЭ 1301, а также на модифицированном приборе, работающем на длине волны $2,6 \text{ см}$. Измерения проводились при комнатной температуре как на воздухе, так и в вакууме, а также при 77°K .

Магнитная восприимчивость измерялась методом Гюи в температурном интервале $300\text{—}90^\circ\text{K}$. Охлаждение в этом случае проводилось парами азота, продуваемыми через теплообменник, в котором помещался

образец, с контролем температуры медь-константановой термопарой, расположенной непосредственно около образца.

Спектр ЭПР исходного дигидрата селенита меди несколько нетипичен для солей меди: он очень широк (расстояние между точками максимального наклона кривой поглощения ~ 700 э) и изотропен в отличие от большинства неорганических солей меди, где линии ЭПР, как правило, сильно анизотропны и имеют полуширину не более 100—200 э. Большая ширина и изотропность спектра присущи веществам с обмен-

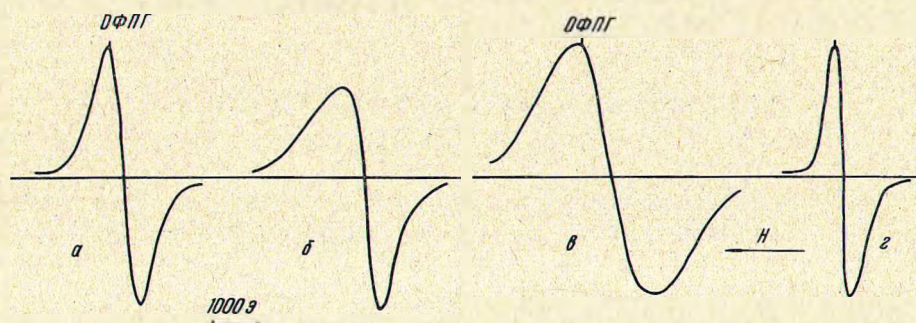


Рис. 1. Спектры ЭПР селенитов меди: а — $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б — то же в диапазоне 2,5 см; в — CuSeO_3 ; г — CuSe_2O_5

ным взаимодействием, преимущественно между неэквивалентными парамагнитными ионами [9]. Это, по-видимому, подтверждается тем фактом, что при измерении спектров на большей частоте (в диапазоне 2,5 см) спектр становится заметно анизотропным (рис. 1). Так как максимальное расстояние, на котором еще наблюдается обменное взаимодействие непосредственно между атомами меди, составляет порядка 3,5 Å [10, 11], а в решетке селенита меди оно ~ 5 Å, следует предположить обмен через кислородный ион (явление так называемого сверх-обмена) [12]. g -Фактор сохраняется характерным для соединений меди ($\sim 2,2$). В системе окись меди — двуокись селена наиболее близок к обычному сигналу Cu^{2+} спектр пироселенита меди, т. е. возрастание размера аниона ослабляет взаимодействие между ионами меди. Сравнение интегральной интенсивности сигнала со спектрами изученных медных солей (сульфат и селенат меди) показало, что с точностью до 20% в селените парамагнитны все ионы меди. (Параметры спектров ЭПР всех изученных фаз, а также их магнитные восприимчивости при комнатной температуре представлены в табл. 1).

Таблица 1

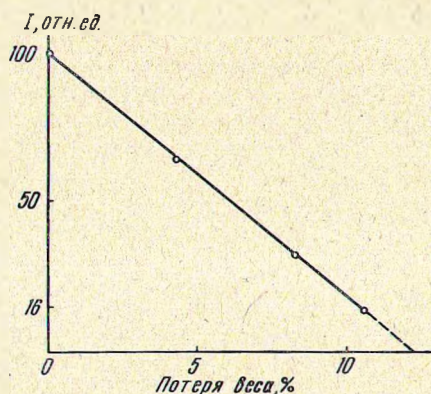
Магнитная восприимчивость (χ_m , χ_g), эффективные магнитные моменты ($\mu_{\text{эфф}}$), полуширина (ΔH) и g -фактор спектра ЭПР различных фаз в системе $\text{CuO}-\text{SeO}_2$

Магнитные свойства	Состав фазы					
	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO} \cdot 5\text{CuSeO}_3_{\text{ам}}$	$\text{CuSeO}_3_{\text{крст}}$	$2\text{CuO} \cdot \text{SeO}_2$	CuSe_2O_5
$\chi_g \cdot 10^{-6}$	6,3	6,5	7,1	6,8	10,5	4,2
$\chi_m \cdot 10^{-6}$	1420	1320	1220	1300	1420	1270
$\mu_{\text{эфф}}$	1,83	1,76	1,70	1,75	1,83	1,73
ΔH , э	670	670	—	1700	—	290
g	2,25	2,25	—	2,22	—	2,13

По мере дегидратации исходного гидрата параметры спектра ЭПР (ΔH и g -фактор) не меняются, однако его интенсивность падает линейно и для промежуточного гидрата $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ она составляет 16% от исходной (рис. 2). На рисунке интенсивность сигнала ЭПР пересчитана для всех образцов на 1 z -ион меди, и интенсивность его в исходном дигидрате принята за 100. Если экстраполировать эту зависимость до пересечения с осью абсцисс, то полное отсутствие сигнала ЭПР должно наблюдаться у нестабильного в данной системе гидрата состава $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Дальнейшая дегидратация гидрата $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ сопровождается еще большим уменьшением интенсивности сигнала, и при достаточно глубоких степенях обезвоживания спектр ЭПР имеющимися в нашем распоряжении приборами не регистрируется. Также не регистрируется спектр конечного продукта дегидратации $\text{CuO} \cdot 5\text{CuSeO}_3$ им

Рис. 2. Изменение удельной интенсивности сигнала ЭПР при дегидратации $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



При кристаллизации этого соединения спектр ЭПР возникает вновь, однако с существенно другими параметрами.

Исчезновение спектра ЭПР при дегидратации селенита меди не может быть связано ни с изменением валентности меди, так как это не подтверждается данными химического анализа, ни с чрезмерно большим уширением линии, что может привести к затруднению наблюдения спектра, так как при понижении температуры не обнаружено отличий в характере записи при максимально возможном увеличении диапазона изменения поля.

Уменьшение интенсивности спектра ЭПР, пропорциональное накоплению структуры $\text{CuSeO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, позволило сделать попытку интерпретировать это явление в рамках теории внутримолекулярного антиферромагнетизма с образованием биядерных спин-спаренных комплексов с поправкой на более сильное взаимодействие. В результате этого взаимодействия спектр ЭПР не наблюдается в обычно используемых полях, поскольку в структуре $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полиэдры меди связаны через молекулы воды, и удаление 1,5 моля воды необходимо, чтобы исходная координация у половины атомов меди была нарушена и они получили возможность к сближению с фиксированным ионом меди. Сближение это должно быть достаточно большим, так как описываемые этой теорией взаимодействия проявляются на расстояниях 2,5—2,7 Å [13—16]. Соединения меди с биядерными структурами имеют, как правило (но не всегда), уже при комнатной температуре заниженный против чисто спинового значения эффективный магнитный момент $\mu_{\text{эфф}}$ с определенной зависимостью их магнитной восприимчивости от температуры [17].

Однако температурный ход магнитной восприимчивости в нашем случае (табл. 2) не объясняется ни при каких значениях обменного интеграла функции Блيني—Бауэрса, хотя магнитный момент с понижением температуры и уменьшается. Приложение к описанию наблюдае-

мых явлений других современных теорий магнитных взаимодействий в солях с парамагнитными ионами также оказалось затруднительным. Нечто подобное наблюдалось в работах [18, 19], а для комплексов меди с органическими лигандами и ацетатов четырехвалентного ванадия — в [20, 21]. Авторами этих работ, в частности, выдвинута гипотеза о многоядерности соединений с подобными свойствами. Качественная картина явления соответствует этому предположению, так как обменные взаимодействия между коллективом ионов должны привести к большому набору спиновых уровней и соответственно к трудности наблюдения

Таблица 2

Температурная зависимость магнитной восприимчивости (χ_M , χ_G) и магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) продукта полной дегидратации $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Т, °К	290	180	90
$\chi_G \cdot 10^{-6}$	7,2	9,8	17,2
$\chi_M \cdot 10^{-6}$	1300	1760	3100
$\mu_{\text{эфф}}$	1,74	1,60	1,49

спектра ЭПР в поликристаллических образцах. Однако пока интерпретация подобного аномального парамагнетизма не выходит за рамки качественных предположений.

Несмотря на трудности строгого истолкования вышеприведенного эксперимента, нельзя пройти мимо замечательного количественного соответствия между характером изменения пара-

магнитных свойств и макроскопическими закономерностями термической дегидратации селенита меди. Естественно предположить, что в неустойчивом в данной системе полугидрате все ионы меди идентичны и связаны коллективными обменными взаимодействиями, что в известном приближении определяет и идентичность входящих в состав этого гидрата молекул воды. В стабильном гидрате $\text{CuSeO}_3 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (или при переходе на целочисленные коэффициенты — $6\text{CuSeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) сверх состава полугидрата на каждые 6 моль селенита приходится 1 моль воды. Как следует из рис. 2, в этом гидрате остается изолированным каждый шестой ион меди и по приведенным ранее данным при дегидратации этого гидрата разрушается каждый шестой ион SeO_3^{2-} . Совпадение этих величин, на наш взгляд, не может быть случайным. Логично предположить, что одна молекула воды в гидрате $6\text{CuSeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ экранирует ион меди от обменного взаимодействия, в результате чего каждый шестой ион сохраняет координацию, близкую к исходной. Связывание ионов меди в агрегаты должно привести к некоторому перераспределению электронной плотности в сторону ослабления связи $\text{Cu}-\text{OH}_2$ и, как следствие, к уменьшению степени протолической диссоциации воды, координированной ионом, входящим в спин-спаренный комплекс. Вода, координированная изолированным ионом меди, остается сильно возмущенной (по оценке из инфракрасных спектров энергия ее водородной связи с анионом составляет около 17 ккал/моль), что приводит в конечном итоге к разрушению аниона при ее удалении.

Таким образом, оказывается, что магнитные взаимодействия в парамагнитных солях могут оказывать существенное влияние на химизм термической диссоциации соединений. Это вполне можно допустить, если учесть, что, хотя обычным магнитным переходам соответствует энергия меньше 1 ккал/моль, в прочных спин-спаренных комплексах энергия взаимодействия достигает 2—3 ккал/моль и выше, и их рассматривают иногда как один из примеров δ -связи [22, 23]. Если вклад в ИК спектр при 2830 см^{-1} отнести к колебаниям νOH воды, координированной изолированным ионом меди, то ослабление энергии водород-

ной связи за счет ассоциации ионов меди составит около 1,2 ккал/моль, что близко к энергии обменных взаимодействий в соединениях меди с аномальными магнитными свойствами.

Что касается образования промежуточных форм соединений при термической диссоциации, то их стабилизация, по-видимому, определяется более мощными факторами, нежели магнитные взаимодействия, так как в противном случае в обсуждаемой системе был бы стабилен полугидрат. В этом смысле можно согласиться с утверждением [24], что спин-спаренная конфигурация в комплексах является вынужденной и разрушается при неблагоприятных стерических факторах.

В заключение следует заметить, что если гипотеза о коллективном взаимодействии верна, то развиваемые выше представления могут явиться основой для теоретической интерпретации магнитных свойств подобных соединений, так как из геометрических построений может быть найдено число атомов меди, участвующих в обмене.

Литература

1. А. И. Майер, К. К. Самплавская, Н. М. Селиванова. ЖПХ, 36, 1659, 1963.
2. З. Л. Лещинская, Н. М. Селиванова. ЖФХ, 39, 2430, 1965.
3. Е. А. Букетов, В. П. Малышев. Извлечение селена и теллура из медно-электролитных шламов. Алма-Ата, «Наука», 1969, стр. 79.
4. В. Н. Макадун, В. В. Печковский, В. М. Горяев. Сб. «Общая и прикладная химия», вып. 2. Минск, «Высшая школа», 1970, стр. 184.
5. G. Gattow. Acta crystallogr., 11, 377, 1959.
6. K. Sathianandan, D. Mc Coy, J. S. Margrave. Spectrochim. Acta, 20, 957, 1964.
7. В. Н. Макадун, В. В. Печковский, Р. Я. Мельникова, С. С. Гусев. ЖПС, 12, 497, 1970.
8. В. В. Печковский, В. Н. Макадун. ЖНХ, 15, 2052, 1970.
9. A. A. Tomlinson, B. J. Hathaway. J. Chem. Soc., A, 2578, 1968.
10. R. S. Sager, R. J. Williams, W. H. Watson. Inorgan. Chem., 6, 951, 1967.
11. M. Inoue, Sh. Etori, M. Kubo. Inorgan. Chem., 7, 1427, 1968.
12. G. Rellizer, L. Alti. J. Inorgan. Nucl. Chem., 29, 1565, 1967.
13. В. Н. О'Сонног, Е. Н. Маслен. Acta crystallogr., 20, 824, 1966.
14. А. В. Аблов, Ю. А. Симонов, Т. И. Малиновский. ДАН СССР, 171, 854, 1966.
15. E. Sletten. Chem. Commun., № 21, 1119, 1967.
16. Т. Н. Тархова, А. В. Аблов. Кристаллография, 13, 611, 1968.
17. B. Bleaney, K. D. Bowers. Proc. Roy. Soc., A 214, 451, 1952.
18. А. В. Аблов, Г. А. Попович, Е. В. Сунцов. ЖСХ, 9, 965, 1968.
19. Г. А. Попович, А. В. Аблов, Е. В. Сунцов. ЖНХ, 14, 2710, 1969.
20. В. В. Зеленцов. ЖНХ, 13, 591, 1968.
21. В. Т. Калинин, В. В. Зеленцов, О. Д. Убоженко. ДАН СССР, 187, 1089, 1969.
22. D. J. Rover. Inorgan. Chem., 4, 1830, 1965.
23. S. J. Gruber, C. M. Harris, E. Kokot, S. L. Lenser, T. N. Lockyer, E. Sinn. Austral. J. Chem., 20, 2403, 1967.
24. А. В. Аблов, Л. Н. Милкова, Ю. В. Яблоков. ЖНХ, 14, 686, 1969.

Поступило в редакцию 2 июля 1971 г.