

УДК 546.881+621.317.412

Л. В. КОБЕЦ, Л. П. ДМИТРИЕВА, Н. И. ВОРОБЬЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТАММИАКАТА
ВАНАДИЛХЛОРИДА**

(Представлено академиком АН БССР Н. С. Козловым)

В работе (1) сообщалось о получении ряда новых соединений ванадила, содержащих в качестве лигандов молекулы аммиака и амидо-группы. Было показано, что в результате взаимодействия VOCl_3 с аммиаком (при комнатной температуре) происходит восстановление ванадия до степени окисления равной четырем и образование $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ в смеси с хлористым аммонием, который можно удалить многократной промывкой жидким аммиаком.

В данной работе изучены магнитные свойства $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$.

Исследование магнитных свойств комплексов ванадила представляет значительный интерес, так как может дать ценную информацию не только о строении комплекса и степени окисления ванадия, но и о типе связи ванадий — кислород в соединениях. Наряду с большим числом соединений ванадия, в которых магнитные моменты V^{4+} соответствуют теоретически предсказываемым значениям, имеется ряд соединений с аномальными магнитными свойствами (2-6).

Одной из причин такой аномалии может быть обменное взаимодействие между ионами ванадила за счет образования дополнительных донорно-акцепторных связей между V^{4+} , имеющим свободные $3d$ -орбитали, и неподеленными электронными парами атома кислорода соседней группировки $V=O \dots V=O \dots$ (4, 5).

Существенное влияние на магнитное поведение соединений ванадила оказывает природа лигандов. Так, например, установлено, что при одинаковой симметрии окружения V^{4+} различия в характере химической связи этого иона с лигандами приводят к изменению параметров наблюдаемого спектра электронного парамагнитного резонанса (7).

Магнитную восприимчивость образцов измеряли в интервале температур 295—160 °К методом Гуи в магнитных полях напряженностью до 25000 э. В качестве эталонов были использованы вода ($\chi_g = -0,72 \cdot 10^{-6}$) и сахараза ($\chi_g = -0,57 \cdot 10^{-6}$). Ошибка измерений не превышала 3%. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре типа РЭ-1301 с высокочастотной модуляцией поля с чувствительностью 10^{-11} моль ДФПГ. Измерения проводили при 295 и 77 °К.

Учитывая неустойчивость исходных образцов во влажном воздухе, заполнение трубок для магнитных измерений проводили в сухой атмосфере бокса.

Измерения магнитной восприимчивости показали следующее.

Эффективный магнитный момент $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ в смеси с хлористым аммонием составлял 1,47 М. В., что ниже чисто спинового значения момента (1,73 М. В.). Чтобы рассчитать истинное значение магнитного

момента данного соединения, была измерена его магнитная восприимчивость в интервале температур 295—168 °К (таблица).

Полученные данные показали, что магнитная восприимчивость этого продукта подчиняется закону Кюри—Вейсса ($\chi_M(T+0) = \text{const}$), а θ , найденная из графика зависимости $1/\chi_M$ от температуры, равна 60°. Рассчитанный момент составил 1,62 М. В., что достаточно близко к значению только спинового парамагнетизма $S=1/2$ с небольшим вкладом спин-орбитального взаимодействия. Найденное значение магнитного момента достаточно определенно показывает, что в исследуемом веществе степень окисления ванадия равна четырем, подтверждая тем самым результаты химических анализов.

Т а б л и ц а
Магнитная восприимчивость продуктов взаимодействия
 VOCl_3 с аммиаком

Соединение	Температура, °К	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	$\chi_M \times 10^{-8}$	$\mu_{\text{эфф}}$ (М. В.)
$\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\chi_{\text{диа}} = -166 \cdot 10^{-6}$ (°))	295	2,67	906	1,47
	253	2,89	966	1,41
	238	3,05	998	1,38
	223	3,40	1106	1,43
	213	3,63	1171	1,42
	203	3,74	1201	1,40
	193	4,41	1387	1,47
	168	4,71	1486	1,42
	$\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ ($\chi_{\text{диа}} = -128 \cdot 10^{-6}$ (°))	295	4,47	1126
263		4,74	1183	1,58
253		4,90	1218	1,58
243		5,05	1250	1,56
233		5,25	1298	1,56
223		5,50	1353	1,56
213		5,77	1415	1,56
203		5,96	1456	1,55
193		6,21	1510	1,54

Такое магнитное поведение $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ свидетельствует об отсутствии в данном соединении полимерных цепочек типа $\text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O} \dots \text{V}=\text{O} \dots$, что соответствует данным ИК-спектроскопии, согласно которым в спектре $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ обнаружена полоса при 985 см^{-1} , характерная для валентных колебаний двойной связи ванадий — кислород.

Кроме того, значение $\mu = 1,62$ М. В., заниженное по сравнению с чисто спиновой величиной, может указывать на октаэдрическое расположение лигандов вокруг иона ванадия (°).

Магнитная восприимчивость пентаммиаката ванадилхлорида, не содержащего примеси NH_4Cl , близка к значениям, полученным для изученного выше продукта. Она также подчиняется закону Кюри — Вейсса, и магнитный момент, рассчитанный с использованием поправки Вейсса ($\theta = -20^\circ$), равен 1,58 М. В. (таблица). Эти данные показывают, что при удалении примеси NH_4Cl многократной промывкой жидким аммиаком (8—10 раз) ванадий заметно не восстанавливается до V^{3+} . Изменение константы Вейсса может быть вызвано частичным аммонолизом $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Спектр ЭПР пентаммиаката ванадилхлорида в смеси с NH_4Cl приведен на рис. 1, а. На этом же рисунке приведены спектры ЭПР $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, обработанного жидким аммиаком с целью удаления примеси хлористого аммония.

Спектр ЭПР $\text{VOCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ в смеси с хлористым аммонием представляет почти симметричную линию с $g = 1,995 \pm 0,003$ и шириной около 200 э. После восьмикратной промывки исходного образца (при однократной промывке использовали 25—30 мл жидкого аммиака на 2—3 г препарата) параметры спектра ЭПР не изменяются (рис. 1, б). По ме-

ре дальнейшей отмывки хлористого аммония (15- и 20-кратной) g становится равным 1,982 и 1,979 \mp 0,003, $\Delta H \cong 160$ и 150 э соответственно (рис. 1, в, г).

Анализ спектров ЭПР показывает, что при 8-, 10-кратной промывке удаляется только хлористый аммоний, что не сказывается на спектрах ЭПР. При 15-, 20-кратной промывке происходит изменение спектров ЭПР в результате аммонолиза исходного продукта. Это хорошо соответствует данным ИК-спектроскопии и химического анализа (1).

На всех исследуемых спектрах ЭПР сверхтонкое расщепление не наблюдается, хотя ион V^{4+} может давать спектр ЭПР с 8 линиями сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома ванадия ($I_V^{51} = 7/2$) (10, 11).

В литературе имеются сообщения, что постоянная сверхтонкого расщепления в комплексах ванадила в значи-

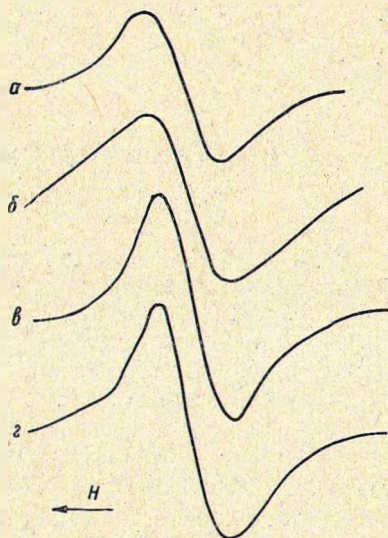


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов, полученных в процессе отмывки $VOCl_2 \cdot 5NH_3$ от хлористого аммония жидким аммиаком:

а—исходный продукт, б—8-кратная промывка, в—15-кратная, г—20-кратная промывка

тельной мере зависит от характера химической связи между ионами ванадия и лигандами (7, 12). Так, спектры ЭПР соединений ванадия, где лигандами являются азот и водород, не обнаруживают сверхтонкого расщепления (13).

При измерении ЭПР поглощения образцов при температуре жидкого азота характер спектров не изменялся.

Таким образом, данные по измерению магнитных свойств показали, что в пентаммиакате ванадилхлорида степень окисления ванадия равна четырем, причем ванадий в этом соединении координационно связан с молекулами аммиака. В спектре ЭПР продукта, многократно отмытого жидким аммиаком (15-, 20-кратная промывка), обнаружены изменения, вызванные аммонолизом $VOCl_2 \cdot 5NH_3$.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова,
Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступило 8.I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Воробьев, Л. В. Кобец, С. С. Гусев, Ю. А. Райков, ЖНХ, 15, 8, 2168, 1970. ² И. Я. Каспарова, В. В. Зеленцов, ДАН СССР, 173, 1, 127, 1967. ³ В. Т. Калинин, Т. Г. Аминов, ДАН СССР, 177, 7, 633, 1967. ⁴ В. А. Коган, Л. Э. Лемперт, О. А. Осипов, Г. В. Немиров, А. Н. Ныркова, ЖФХ, 43, 1, 45, 1969. ⁵ В. Т. Калинин, В. В. Зеленцов, О. Д. Убоженко, Т. Г. Аминов, ДАН СССР, 187, 5, 1089, 1969. ⁶ В. В. Зеленцов, В. Т. Калинин, М. Н. Волков, Ж. структ. химии, 6, 4, 647, 1965. ⁷ Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Петровых, ДАН СССР, 175, 4, 789, 1967. ⁸ П. Селвуд, Магнетохимия, ИЛ, 1958. ⁹ В. Н. Фиджис, Дж. Льюис, в кн. «Современная координационная химия», под ред. Дж. Льюиса, Р. Дж. Уилкинса, ИЛ, 1963. ¹⁰ Р. Т. Мопчаган, М. Т. Rogers, J. Chem. Phys., 49, 9, 3912, 1968. ¹¹ Л. В. Бершов, Л. С. Морфунин, Изв. АН СССР, сер. геол., 9, 42, 1965. ¹² Р. Н. Kasai, J. Chem. Phys., 49, 11, 4979, 1968. ¹³ L. J. Voucher, Ten Fu Yen, Inorg. Chem., 8, 3, 689, 1969.