

УДК 541.49:537.622:548.736

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИЦИАНАМИДА И РОДАНИДА ЖЕЛЕЗА(II)
С 2-(2-ТРЕТ-БУТИЛТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ПИРИДИНОМ**

**О.Г. Шакирова¹, Л.Г. Лавренова^{2,3}, Н.В. Курачева^{2,3}, А.С. Богомяков^{3,4},
Л.А. Шелудякова^{2,3}, А.П. Мосалкова⁵, Ю.В. Григорьев⁵**

¹Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: ludm@niic.nsc.ru

³Новосибирский национальный исследовательский университет, Россия

⁴Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск

Статья поступила 22 июня 2016 г.

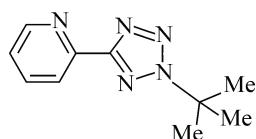
Синтезированы и исследованы соединения дицианамида и роданида железа(II) с 2-(2-трит-бутилтетразол-5-ил)пиридином (L) $[\text{FeL}_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**). Соединения изучены с помощью методов РФА, РСА (для **I**), электронной (спектры диффузного отражения) и ИК спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ показало, что между ионами железа(II) при температурах ниже 50 К проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

DOI: 10.15372/JSC20170509

Ключевые слова: синтез, координационные соединения, железо(II), 2-(2-трит-бутилтетразол-5-ил)пиридин, структура, магнитные свойства.

Координационные соединения железа(II) с полиазотсодержащими лигандами вызывают неизменный интерес исследователей благодаря их нетривиальным магнитным свойствам. При определенной силе поля лигантов в данных соединениях проявляется спин-кроссовер — изменение спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий: температуры, давления или обучения светом определенной длины волн [1—3]. Кроме того, в комплексах 3d-металлов с данным классом лигантов наблюдаются обменные взаимодействия между парамагнитными центрами антиферро- или ферромагнитного характера. К настоящему времени синтезирован представительный ряд соединений железа(II) с тетразолом и его производными, обладающих спин-кроссовером [2, 4]. Несмотря на присутствие в пятичленном цикле четырех атомов азота, тетразолы, не имеющие в боковой цепи способных к координации заместителей, в реакциях комплексообразования реагируют преимущественно как монодентатные лиганды, присоединяясь к ионам металла одним из атомов азота цикла [5]. Среди моноядерных комплексов, в которых обнаружен спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, преобладают соединения Fe(II) с 1-алкил-1Н-тетразолами [6—9]. Получена серия комплексов Fe(II) состава $[\text{Fe}(\text{RTz})_6]\text{A}_2$ (RTz = 1-замещенный тетразол, $\text{A} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^-), в которых проявляется низкотемпературный спин-кроссовер, в ряде случаев на кривых зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ наблюдается гистерезис. Температуры перехода в комплексах с различными 1-замещенными тетразолами расположены в интервале 66—223 К. Наиболее высокие температуры спин-кроссовера найде-

ны для соединений Fe(II) с 1-циклогексил-1Н-тетразолом состава $[Fe(c\text{-PrTz})_6](BF_4)_2$ ($T_{1/2} \approx 180$ К) [8] и 1-изобутил-1Н-тетразолом состава $[Fe(i\text{-BuTz})_6](BF_4)_2$ ($T_{1/2} = 223$ К) [9]. При изучении комплекса тетрафторобората Fe(II) с 1-пропил-1Н-тетразолом $[Fe(PrTz)_6](BF_4)_2$ впервые было обнаружено явление LIESST — фотоиндуцированного спин-кроссовера при низких температурах [10]. В последнее время значительное внимание уделяется синтезу и исследованию комплексов железа(II) с лигандами, содержащими два азотистых гетероцикла в составе, в частности, бис-тетразолам. Эти лиганды координируются по бидентатно-мостиковому типу, что приводит к образованию полиядерных соединений [2].



Ранее авторами [11] исследовано поведение 2-(2-*трем*-бутилтетразол-5-ил)пиридина (L) в процессах окислительного растворения меди в гомометаллической $Cu^0—L—NH_4X—DMSO$ ($X = Cl, SCN^-, ClO_4^-$) и гетерометаллической $Cu^0—NH_4OAc—Mn(OAc)_2—Solv$ ($Solv = DMSO, DMF$) системах и охарактеризованы комплексы $[CuL_2Cl_2]$, $[CuL_2(SCN)_2]$, $[CuL_2(H_2O)](ClO_4)_2$, $[Cu_2MnL_2(OAc)_6] \cdot 2DMSO$ и $[Cu_2MnL_2(OAc)_6]$. Во всех полученных комплексах, за исключением последнего, L координируется к иону меди(II) по бидентатно-циклическому типу атомом азота пиридинового цикла и атомом N(4) тетразольного цикла. В комплексе $[Cu_2MnL_2(OAc)_6]$ в координацию, наряду с пиридиновым атомом азота, вступает атом N(1) тетразольного цикла. В продолжение этих исследований в рамках настоящей работы изучены процессы комплексообразования L с дицианамидом и роданидом железа(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ марки Ч, перекристаллизованный из подкисленного H_2SO_4 водного раствора; $Ba(NO_3)_2$, квалификации ХЧ, аскорбиновую кислоту квалификации Мед; этанол "ректификат". 2-(2-*трем*-Бутилтетразол-5-ил)пиридин ($C_{10}H_{13}N_5$) получали по модифицированной методике [11].

Синтез $[FeL_2(C_2N_3)_2] \cdot 2H_2O$ (I) и $[FeL_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (II). Навеску $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,28 г, 1 ммоль) растворяли в 2 мл дистиллированной воды, подкисленной 0,05 г аскорбиновой кислоты. К полученному раствору медленно прибавляли раствор нитрата бария (0,26 г, 1 ммоль) в 5 мл H_2O . Образовавшийся раствор нитрата железа(II) отделяли от осадка сульфата бария фильтрованием.

К раствору L (0,81 г, 4 ммоль) в 5 мл этанола прибавляли раствор дицианамида натрия (0,36 г, 4 ммоль) или KNCS (0,39 г, 4 ммоль) в 5 мл воды, а затем к полученному раствору прибавляли приготовленный раствор нитрата железа(II).

После смешивания растворов в случае использования дицианамида натрия образовывался ярко-желтый раствор, из которого при выдерживании в течение трех суток при комнатной температуре кристаллизовались желтые монокристаллы комплекса Ia ромбической формы, пригодные для проведения РСА. Упаривание маточного раствора после отделения кристаллов Ia приводит к получению комплекса I в виде мелкодисперсного желтого порошка. При использовании KNCS сразу образовывался мелкодисперсный светло-желтый осадок комплекса II, который выдерживали в растворе при перемешивании в течение 3 ч.

Осадки отфильтровывали, промывали несколько раз водой, этанолом и сушили при комнатной температуре на воздухе. Выход соединений: I — 0,56 г (86 %); II — 0,40 г (67 %).

Элементный анализ выполнен на приборе EURO EA 3000 фирмы EuroVector (Италия).

Найдено (%) для I: C 44,4, H 5,0, N 35,0. Вычислено (%) для $C_{24}H_{30}N_{16}O_2Fe$ (630,45 г/моль): C 45,7, H 4,8, N 35,5. Найдено (%) для Ia: C 48,1, H 4,3, N 37,7. Вычислено (%) для $C_{24}H_{26}N_{16}Fe$ (594,42 г/моль): C 48,5, H 4,4, N 37,7. Найдено (%) для II: C 43,6, H 4,3, N 27,5, S 11,1. Вычислено (%) для $C_{22}H_{28}FeN_{12}OS_2$ (596,53 г/моль): C 44,3, H 4,7, N 28,2, S 10,8.

PCA проведен по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker—Nonius X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD детектором при 150(2) К для комплекса **Ia** (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Интенсивности отражений измерены методом φ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов. Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [12]. Структура **Ia** расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXTL) [13]. Атомы водорода органических лигандов уточнены в приближении жесткого тела. Детали PCA и основные кристаллоструктурные данные: C₂₄H₂₆FeN₁₆, $M = 594,46$, сингония моноклинная, пр. гр. P2₁/n, $a = 10,4283(4)$, $b = 9,2355(3)$, $c = 15,2141(5) \text{ \AA}$, $\beta = 105,377(1)^\circ$, $V = 1412,82(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1,397 \text{ г/cm}^3$, $\mu = 0,580 \text{ мм}^{-1}$, $S = 1,052$, $R_1 = 0,0283$ для 3891 отражения с $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0,0753$ для всех 4313 независимых отражений. Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений депонированы в Кембриджском банке структурных данных CCDC 1493798; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, а также могут быть получены у авторов.

Магнитные свойства поликристаллических образцов изучали на SQUID-магнетометре MPMS-5S и MPMS-XL фирмы Quantum Design в интервале 2—350 К и в магнитном поле 5 кЭ. При вычислении парамагнитной составляющей молярной магнитной восприимчивости (χ) вводили диамагнитные поправки согласно аддитивной схеме Паскаля. В парамагнитной области

определяли эффективный магнитный момент по уравнению $\mu_{\text{эфф}} = \left(\frac{3k}{N_A \beta^2} \cdot \chi T \right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2}$,

где k — постоянная Больцмана; N_A — число Авогадро; β — магнетон Бора.

ИК спектры поглощения снимали на спектрометре Scimitar FTS 2000 в области 400—4000 cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом и фторированном маслах и в виде таблеток в KBr. Спектры диффузного полного внутреннего отражения Кубелки—Мунка (СДО) регистрировали на сканирующем спектрофотометре UV-3101 PC фирмы Shimadzu при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы получали из подкисленных водно-спиртовых растворов по схеме:



Для синтеза комплексов использовали мольные соотношения Fe:L:A = 1:4:4. В результате выделены комплексы $[\text{FeL}_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**) и $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**II**). Они нерастворимы в бензоле, четыреххлористом углероде, циклогексане, пентане и эфире, малорастворимы в воде, холодном этаноле и растворимы в хлороформе, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксида, ацетонитриле, пиридине, горячих спиртах и ацетоне. При хранении на воздухе при комнатной температуре соединения устойчивы в течение длительного времени.

По данным PCA при 150 К **Ia** имеет моноядерное строение (рис. 1). Две молекулы 2-*трет*-бутил-5-(пиридинил-2)тетразола координируются к катиону Fe $^{2+}$ по бидентатно-циклическому типу атомами азота пиридинового и N(12) тетразольного циклов с образованием двух пятичленных металлоциклов FeN₂C₂. Координационный полиздр атома железа дополняется до октаэдрического атомами азота двух дицианамид-анионов, находящихся в *транс*-положениях. Для октаэдра FeN₆ наблюдается значительное искажение геометрических параметров: $F = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{24} |\alpha_i^{tri} - 60| = 5,49^\circ$; $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |\alpha_i^{cis} - 90| = 70,71^\circ$. Значения $F > 3^\circ$ и $\Sigma > 60^\circ$ указывают

на высокоспиновую форму комплекса **Ia** [14, 15]. Длина связей Fe—N(Py) составляет 2,2224(8), Fe—N(Tz) 2,1742(8), Fe—N(A) 2,1092(9) \AA , средняя длина связи Fe—N, равная 2,17(5) \AA , хорошо согласуется с выводом о высокоспиновой форме комплекса. Упаковка молекулярных комплек-

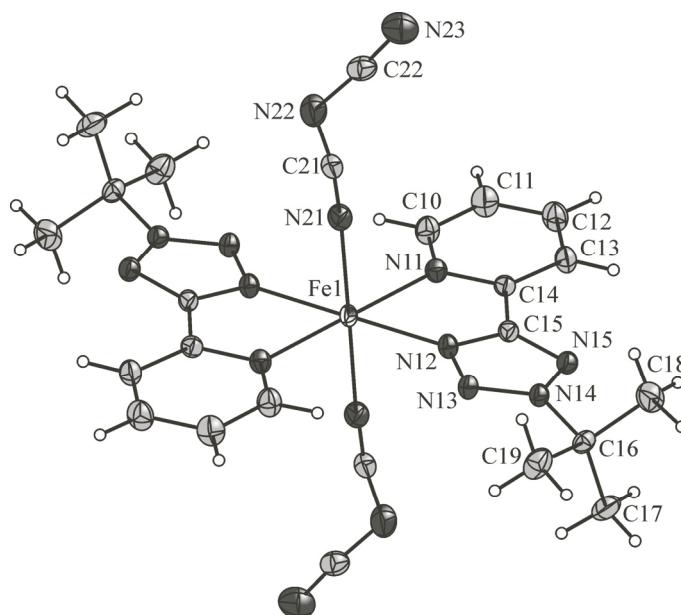


Рис. 1. Строение молекулярного комплекса I (эллипсоиды тепловых смещений атомов представлены с 50%-й вероятностью)

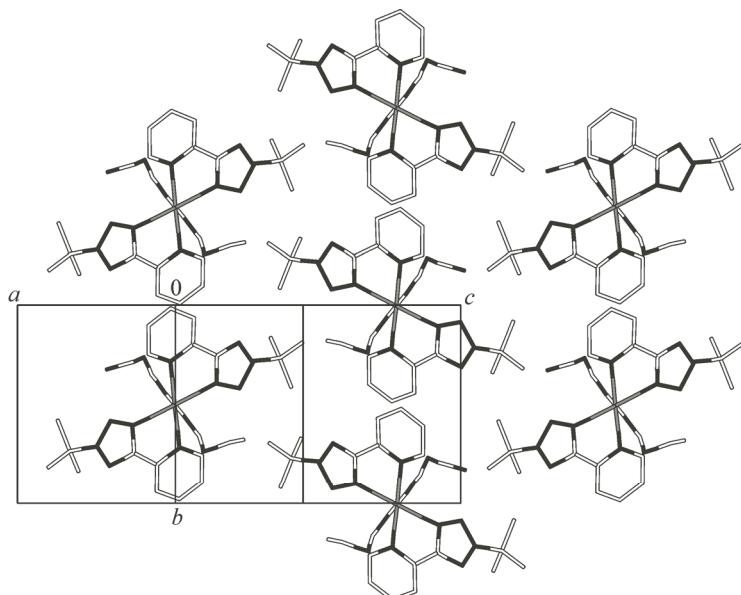


Рис. 2. Устройство слоя ПШУ в структуре I (атомы водорода опущены для ясности)

сов представляет собой искаженную, вытянутую вдоль одной из осей 3, кубическую трехслойную ПШУ со слоями, ориентированными в системе плоскостей представленной структуры (101) (рис. 2). Кроме этого, для Ia были получены дифракционные данные при 100, 180, 220, 240 и 296 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что структура Ia при повышении температуры не изменяется, наблюдается лишь незначительное увеличение длин связей между атомами. Анализ данных РФА свидетельствует об изотипичном строении комплексов Ia, I и II.

В табл. 1 представлены основные колебательные частоты в ИК спектрах L, MA и комплексов. В высокочастотной области спектров I, II ($3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$) наблюдаются полосы, связанные с колебаниями $\nu(\text{OH})$, что указывает на присутствие кристаллизационной воды в составе

Таблица 1

Основные колебательные частоты (см^{-1}) в ИК спектрах L, MA и комплексов I и II

L	Соединение				Отнесение
	I	II	$\text{NaN}(\text{CN})_2$	KNCS	
3087	3560	3440			$\nu(\text{OH})$
3054	3060	3083			$\nu(\text{CH})_{\text{кольца}}$
		3055			
2989	2986	2987			$\nu(\text{CH})_{\text{алкил}}$
2977	2937	2935			
2943	2875	2889			
2876					
1591	1608	1607			$R_{\text{кольца}}$
1572	1571	1572			
1520	1543	1538			
	2273		2287		$\nu(\text{N}(\text{CN})_2^-)$
	2222		2235		
	2168		2181; 2168		
		2080		2060	$\nu(\text{NCS}^-)$

комплексов. В диапазоне 3083—2890 см^{-1} спектров I и II расположены полосы $\nu(\text{CH})$ кольца пиридина (3087—3054 см^{-1}) и бутильных групп (2989—2875 см^{-1}) L, положения которых в спектрах обоих комплексов близки.

В области 1610—1520 см^{-1} проявляются полосы валентных и деформационных колебаний гетероциклов ($R_{\text{кольца}}$), которые весьма чувствительны к координации. Эти полосы, расположенные в спектре L при 1591, 1572 и 1520 см^{-1} , в спектрах комплексов смещаются в высокочастотную область и наблюдаются в интервале 1610—1530 см^{-1} . Это свидетельствует о координации к Fe(II) атомов N циклов тетразола и пиридила, что для I подтверждается данными РСА.

Спектр соли $\text{NaN}(\text{CN})_2$ содержит полосы $\nu(\text{CN})$ при 2287, 2235 и 2181, 2168 см^{-1} . В спектре комплекса I эти полосы смещены преимущественно в низкочастотную область без расщепления по сравнению с таковыми в спектре дицианамида натрия (см. табл. 1). Это свидетельствует о монодентатной координации дицианамида-иона к Fe(II) атомом азота [16] и согласуется с данными РСА. В спектре KNCS полоса $\nu(\text{NCS}^-)$ проявляется при 2060 см^{-1} , а в спектре комплекса II — при 2080 см^{-1} . Смещение этой полосы в высокочастотную область указывает на координацию роданид-иона к Fe(II) атомом азота, что характерно для комплексов 3d-металлов с данным анионом [17].

Следует отметить, что спектры комплексов I и II очень похожи не только в области $\nu(\text{CH})$, но и в области скелетных колебаний в интервале 1400—700 см^{-1} . Это подтверждает вывод о изотипичности исследуемых соединений, сделанный на основании данных РФА.

В СДО комплексов в области 800—700 нм наблюдается по одной широкой полосе поглощения. Полосы с максимумами при 778 нм (I) и 714 нм (II) можно отнести к $d-d$ -переходу $^5T_2 \rightarrow ^5E$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос характерно для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами [18]. Из этих данных легко рассчитать значения параметра расщепления в кристаллическом поле высокоспиновых комплексов Fe(II) $\Delta_{BC} = \nu(^5T_2 \rightarrow ^5E)$ для I и II (табл. 2).

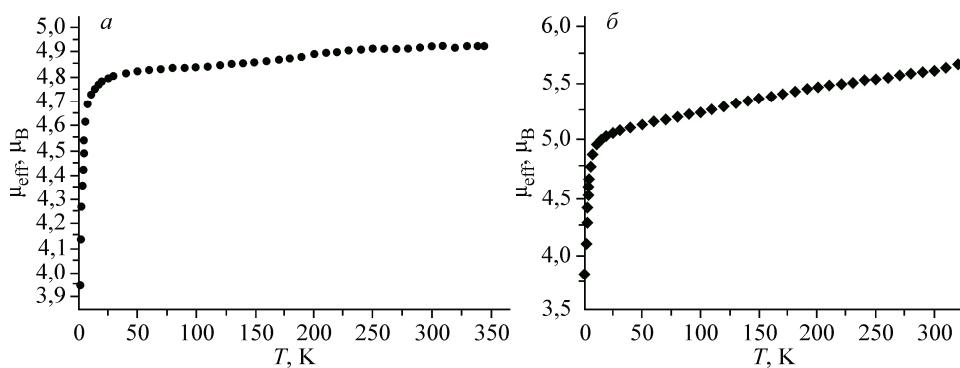
Рис. 3. Зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ комплекса I (a) и II (б)

Таблица 2

Параметры СДО и рассчитанные значения Δ_{BC} , B , C и P_{BC} (см^{-1})

Комплекс	$v_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$	$v_2(t_{2g} \rightarrow \pi_L^*)$	$v(^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g) = \Delta_{BC}$	B	C	P_{BC}
I	28410	24390	12850	676	2983	16870
II	27620	23470	14010	737	3252	18160

В СДО комплексов I и II в области 450–300 нм наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда металл–лиганд $v_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$ ($\lambda_{\text{макс}} = 352$ нм (I); 362 нм (II)) и $v_2(t_{2g} \rightarrow \pi_L^*)$ ($\lambda_{\text{макс}} = 410$ нм (I); 426 нм (II)). Средняя энергия спаривания электронов для ионов высокоспинового железа(II) приближенно вычислена на основании спектральных данных по формуле: $P_{BC} = v_1 + \Delta_{BC} - v_2$ [18] (см. табл. 2). Полученные значения сопоставимы с $P = 17600$ см⁻¹ для $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [19].

Значения параметров расщепления указывают на то, что проявление спин-кроссовера в комплексах I и II маловероятно.

На рис. 3 приведены кривые зависимости эффективного магнитного момента от температуры для комплексов I, II. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ I при 300 К составляет 4,92 μ_{B} , что хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 4,90 μ_{B} для иона Fe(II) [20]. Если рассматривать небольшой перегиб при 200 К как спиновый переход, то доля комплекса, в котором он наблюдается, не превышает 3,5 %. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ II при 300 К составляет 5,66 μ_{B} , что выше теоретического чисто спинового значения 4,90 μ_{B} для иона Fe(II). При понижении температуры до 50 К $\mu_{\text{эфф}}$ обоих комплексов изменяется слабо, а ниже 50 К резко уменьшается до 3,95 и 3,60 μ_{B} для I и II соответственно при 2 К. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ ниже 50 К обусловлено, по-видимому, антиферромагнитными обменными взаимодействиями между парамагнитными ионами железа(II).

Таким образом, синтезированы комплексы дицианамида и роданида железа(II) с 2-(2-*трет*-бутилтетразол-5-ил)пиридином, изучено их строение и магнитные свойства.

Авторы выражают благодарность Н.П. Короткевич (ИНХ СО РАН) за получение данных РФА, И.В. Юшиной (ИНХ СО РАН) за регистрацию спектров диффузного отражения и А.С. Ляхову (Институт физико-химических проблем БГУ, Минск) за получение температурной зависимости дифракционных данных.

Исследования выполнялись в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 16-53-00020 Бел_а и Министерства образования и науки РФ, Госзадание "КнАГТУ" 2014/68 № 3770. Авторы признательны за оказанную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gütlich P., Goodwin H.* Spin Crossover in Transition Metal Compounds I—III. // *Top. Curr. Chem.* – Springer Verlag, Germany. – 2004. – **233–235**.
2. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials Properties and Applications. – UK: J. Wiley & Sons Ltd, 2013.
3. *Lavrenova L.G., Shakirova O.G.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – P. 670 – 682.
4. *Kusz J., Gütlich P., Spiering H.* // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **234**. – P. 129 – 153.
5. Гапоник П.Н., Войтехович С.В., Ивашкевич О.А. // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 6. – С. 569 – 603.
6. Gaponik P.N., Voitekhovich S.V., Ivashkevich O.A. // *Russ. Chem. Rev.* – 2006. – **75**, N 6. – P. 507 – 539.
7. Koningsbruggen P.J. // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **233**. – P. 123 – 149.
8. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Коорд. химия. – 1998. – **24**, № 6. – С. 379 – 395.
9. *Lavrenova L.G., Larionov S.V.* // *Russ J. Coord. Chem.* – 1998. – **24**, N 6. – P. 379 – 395.
10. *Soliman A.A., Khattab M.M., Reissner M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – **360**. – P. 3987 – 3996.
11. *Hassan N., Stelzl J., Weinberger P. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – **396**. – P. 92 – 100.
12. *Decurtin S., Gütlich P., Kohler C.P. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1984. – **105**. – P. 1 – 4.
13. *Mosalkova A.P., Voitekhovich S.V., Lyakhov A.S. et al.* // *Dalton. Trans.* – 2013. – **42**. – P. 2985 – 2997.
14. Bruker AXS Inc. (2000–2012). APEX2 (Version 2012.2-0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2008/1). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
15. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
16. *Moubaraki B., Leita B.A., Halder G.J. et al.* // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 4413 – 4426.
17. *Guionneau P., Marchivie M., Bravic G., Létard J.-F., Chasseau D.* // *Top. Curr. Chem.* – 2004. – **234**. – P. 97 – 128.
18. Герасимчук Н.Н. Координационные соединения железа (II) с ацидолигандами метанидного и амидного типов. Дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1985, РГБ ОД 61:85-2/676.
19. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
20. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. – J. Wiley and Sons Inc., 1986.
21. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М.: Мир, 1987.
22. Lever A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy. – Elsevier, 1984.
23. Коммон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979.
24. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. – New York: J. Wiley and Sons, (1st ed. 1962, 6th ed. 1999). ISBN 978-0-471-19957-1.
25. Carlin R.L. Magnetochemistry. – Springer-Verlag, 1986.