

УДК 661.635.+546.633

В. В. Манк, А. Г. Брехунец, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский

### ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА В ГИДРАТАХ ФОСФАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ПО ДАННЫМ ПМР

Известно, что характеристика спектров ПМР кристаллогидратов диамагнитных солей определяется в основном диполь-дипольными магнитными взаимодействиями ядер водорода. Расшифровка таких спектров не представляет особых затруднений.

Спектры ПМР кристаллогидратов, содержащих парамагнитный катион, значительно усложняются вследствие наличия магнитных локальных полей, создаваемых незаполненной *d*-оболочкой катиона. Однако в этом случае представляется возможным оценить ряд дополнительных кристалло-химических параметров. Теоретический расчет формы и положения линии ПМР в парамагнетике был проведен Ван Тигзеленом [1].

Объектами исследования в данной работе являлись кристаллогидраты ортофосфатов никеля и кобальта. Как было показано ранее, дегидратация  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [2] и  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [3] на отдельных стадиях этого процесса сопровождается частичным разрушением ортофосфатного аниона с образованием при этом полифосфатов и закисей кобальта и никеля. Такое явление было предложено объяснять [2, 3] существованием в составе этих гидратов молекул воды, обладающих различными энергиями связи.

В данной работе сделана попытка применить метод ПМР для изучения состояния водорода в поликристаллических  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Запись спектров ПМР производилась при температурах 25 и  $-120^\circ\text{C}$  на спектрометре РЯ 2301.

На рис. 1 и 2 представлены производные сигналов поглощения ПМР исходных порошков фосфатов кобальта и никеля. Спектры являются сложными, имеют большую ширину и асимметрию. Асимметричность спектров фосфатов кобальта более выражена. Спектр исходного среднего фосфата никеля (рис. 1, *a*) имеет вид слабозапрещенного несимметричного триплета. Узкая полоса ( $\Delta H = 2,1 \text{ гс}$ ) является достаточно симметричной, и ее можно отнести к изолированным протонам или подвижным молекулам воды. Ее интенсивность несколько снижается после сушки исходного образца при  $200^\circ\text{C}$  (рис. 1, *б*)\*

Широкая полоса ( $\Delta H = 13 \text{ гс}$ ) характеризует наличие в образце  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  молекул кристаллизационной воды, координированной вокруг иона  $\text{Ni}^{2+}$ . Интенсивность этой полосы также уменьшается после сушки образца при  $200^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*, *б*).

Форма широкой полосы  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  аналогична форме такой полосы эритрина  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [4]. Поэтому можно было бы предположить, что

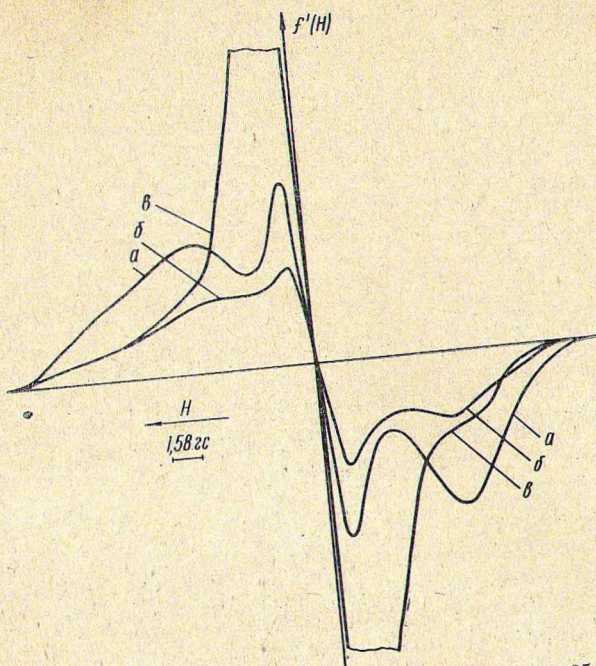


Рис. 1. Производные сигналов поглощения при 25 °С:  
 а, б—исходный  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и дегидратированный при 200 °С соответственно; в—исходный  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

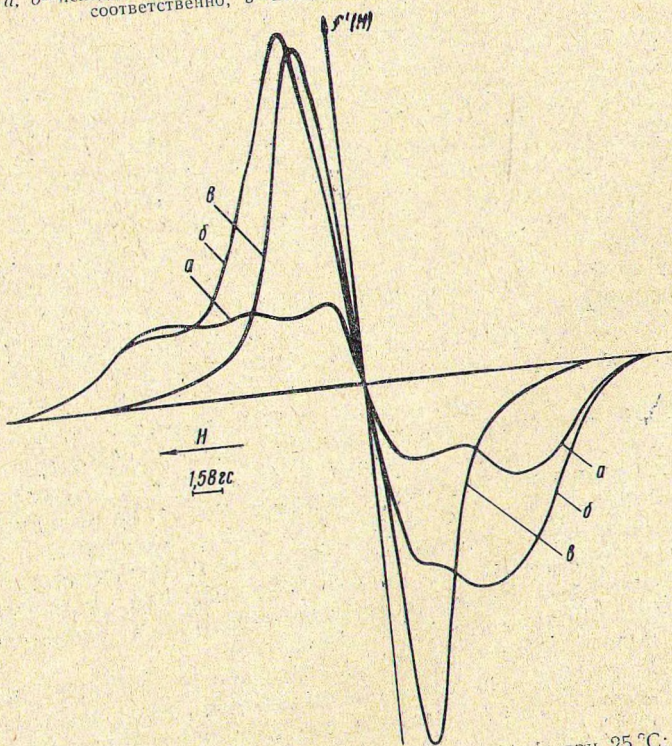


Рис. 2. Производные сигналов поглощения при 25 °С:  
 а, б—исходные  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  соответственно; в—дегидратированный  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 200 °С

расположение молекул воды в этих соединениях и вивианите  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , структура которого известна [4], подобно Однако температура Кюри ( $45^\circ\text{K}$ ) и расстояние протон—парамагнитный центр ( $< 2,2\text{\AA}$ ) значительно отличаются от аналогичных параметров, известных для эритрина [5].

Спектр ПМР среднего фосфата кобальта (рис. 2, а) состоит из нескольких слабо разрешенных полос, которые имеют различные ширину и сдвиг по оси магнитного поля. Он отличен от спектра  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Такое различие можно объяснить, по-видимому, большей неравноценностью вхождения в структуру этих фосфатов молекул воды и соответственно различными взаимодействиями их с парамагнитным катионом [6]. Следует особо отметить большие значения вторых моментов спектра средних фосфатов никеля и кобальта при  $-120^\circ\text{C}$  (рис. 3).

Спектры  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  состоят также из нескольких компонент (рис. 1, в, 2, б). Можно видеть, что в спектрах этих соединений имеются полосы, принадлежащие молекулам кристаллизационной воды, причем они совпадают на «крыльях» со спектрами средних солей. Отсюда следует, что расположение молекул воды в однозамещенных

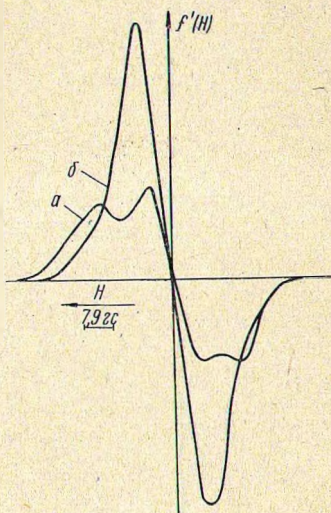


Рис. 3. Производные сигналов поглощения при  $-120^\circ\text{C}$ :

а— $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; б— $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

фосфатах, по-видимому, подобно их расположению в средних солях. После двухчасовой сушки однозамещенного фосфата кобальта широкая полоса в спектре практически исчезает (рис. 2, в), а узкая компонента становится более симметричной. Эту компоненту следует отнести к гидроксильным группам ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$ . Величина второго момента этой линии ( $9 \text{ гс}^2$ ) почти в 2 раза больше, чем у диамагнитных однозамещенных фосфатов ( $4 \text{ гс}^2$ ) [7]. Если предположить, что структура  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-1}$  у парамагнитных и диамагнитных фосфатов тождественна, то увеличение второго момента на  $5 \text{ гс}^2$  и незначительную асимметрию полосы гидроксильных групп можно объяснить действием парамагнетизма катиона  $\text{Co}^{2+}$ . Из величины этого дополнительного вклада во второй момент по формуле

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{4}{5} \frac{\mu_p^2}{R^6}$$

было оценено расстояние протон-гидроксильной группы — парамагнитный катион, оказавшееся равным  $3 \text{\AA}$ .

Спектр исходного  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2, б) нельзя представить в виде суммы двух линий, отвечающих молекулам кристаллизационной воды и гидроксильным группам. Наиболее вероятно объяснить это явление наличием в  $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сильных водородных связей.

## Литература

1. Van Tiggelen. *Canad. J. Chem.*, **12**, 246, 1964.
2. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. *Узб. хим. журн.*, № 6, 1968.
3. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. *ДАН СССР*, **184**, 143, 1969.
4. H. Mogy, T. Vto. *Acta Crystallogr.*, **3**, 3, 1950.
5. Б. М. Моисеев, Л. И. Федоров, М. В. Петропавлов. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **3**, 1442, 1967.
6. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. *ДАН БССР*, **13**, 1005, 1969.
7. А. Г. Брехунец, В. В. Манк, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. *ЖПС*, **12**, № 3, 1970.

*Поступило в редакцию 20 января 1969 г.,  
после доработки — 10 ноября 1969 г.*