

В. Е. ПРУСАКОВ, Ю. Н. НОВИКОВ, Р. А. СТУКАН, М. Е. ВОЛЬИН,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭМИССИОННОЙ
ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
СТРОЕНИЯ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С КОБАЛЬТОМ
И ХЛОРИСТЫМ КОБАЛЬТОМ, МЕЧЕННЫХ ИЗОТОПОМ Co-57

В предыдущих работах (^{1, 2}) с помощью метода гамма-резонансной спектроскопии, основанной на эффекте Мёссбауэра, нами изучались соединения внедрения графита с хлоридами железа и продукты их восстановления. Как известно, мёссбауэровский изотоп Fe-57 может образовываться при ядерном распаде радиоактивного изотопа Co-57 путем электронного захвата. При этом сначала образуется высокочarged положительный ион железа, который затем начинает притягивать электроны из ближайшего окружения. В ряде работ было показано, что в матрицах, где имеются свободные электроны или где атом кобальта связан в молекуле с системой сопряженных связей, атом железа после распада Co-57 стабилизируется преимущественно в химическом состоянии, сходном с состоянием исходного атома кобальта (^{3, 4}). Так как в графите концентрация свободных электронов велика, можно предположить, что постэффекты в слоистых соединениях Co-графит будут незначительны и по состоянию железа, образующегося при радиоактивном распаде Co-57 в соединениях внедрения кобальта с графитом, можно делать заключения о химическом состоянии кобальта.

В настоящей работе с помощью метода эмиссионной г.р. спектроскопии изучались соединения графит — CoCl₂ и продукты их восстановления литийдифенилом и водородом.

Исследованные соединения синтезировались, как описано в (⁵), с использованием радиоактивного изотопа Co-57 с носителем и ориентированного графита. Для снятия эмиссионных г.р. спектров применялся гамма-резонансный спектрометр электродинамического типа с движущимся поглотителем. В качестве стандартного поглотителя использовался ферроцианид калия K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O, обогащенный изотопом Fe-57. Ширина линии (Г) для источника Co-57 в хроме с данным поглотителем составляла 0,35 ± 0,04 мм/сек. Величины изомерных сдвигов (и.с.), приведенные в табл. 1, даны относительно нитропрусида натрия. Для образцов, в которых наблюдалась магнитоупорядоченная структура, спектр снимался в большом и малом интервалах скоростей для более детального анализа центральной части спектра.

В эмиссионном г.р. спектре соединения графит — CoCl₂ при 80° K (рис. 1а) наблюдаются два дублета с одинаковыми химическими сдвигами. Характерными для высокоспинового двухвалентного железа. Такой же характер, как было показано ранее (¹), имеет и г.р. спектр поглощения соединения FeCl₂ — графит. Соотношение величин квадрупольных расщеплений для внешнего и внутреннего дублетов в обоих случаях примерно одинаково, хотя сами значения квадрупольных расщеплений несколько различаются, что может объясняться различием в межатомных расстояниях Fe — Cl в соединении FeCl₂ — графит и в соединении, образующемся при радиоактивном распаде Co-57.

Таблица 1

Параметры эмиссионных г.р. спектров соединений кобальта с графитом и г.р. спектров поглощения соответствующих соединений железа

Соединение	T, °K	Высокоспиновое Fe ²⁺					Комплекс Fe ⁰			Магнитоупорядоченная компонента		
		и.с., мм/сек ±0,04		к.р., мм/сек ±0,04		к.р.* (2) к.р. (1)	и.с., мм/сек ±0,0	к.р., мм/сек ±0,05	содерж., % ±5,0	и.с., мм/сек ±0,04	П _{лок.} кэ ±10	содерж., % ±5,0
		1	2	1	2							
1. Co ⁵⁷ Cl — графит	80	1,38	1,42	1,23	2,14	1,74						
FeCl ₂ — графит	80	1,48	1,50	1,12	2,04	1,82						
2. После восп. LiPh ₂												
Co ⁵⁷ Cl ₂ — графит	80		1,54		2,70		0,55	1,60	35	0,41	318	45
FeCl ₂ — графит	80		1,48		2,45		0,60	0,84	45			45
3. Последующий про- грев в водороде при 500 — 600° C.												
Co ⁵⁷ Cl ₂ — графит	80									0,40	319	70
	300									0,30	315	
FeCl ₂ — графит	80									0,54	342	88
	300									0,34	329	

* Квадрупольное расщепление.

В работе (6) было сделано предположение, что появление второго дублета в спектре соединения FeCl_2 — графит объясняется внедрением между сетками графита наряду с молекулами FeCl_2 молекул хлора, образующихся при восстановлении соединения FeCl_3 — графит водородом по реакции $2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$ и не успевающих выйти из-за пространственных затруднений. Однако квадруплетный характер спектра можно также объяснить двумя возможными кристаллографическими положениями молекул FeCl_2 в графите (1). Наличие второго дублета в эмиссионном спектре соединения CoCl_2 — графит говорит в пользу второго предположения,

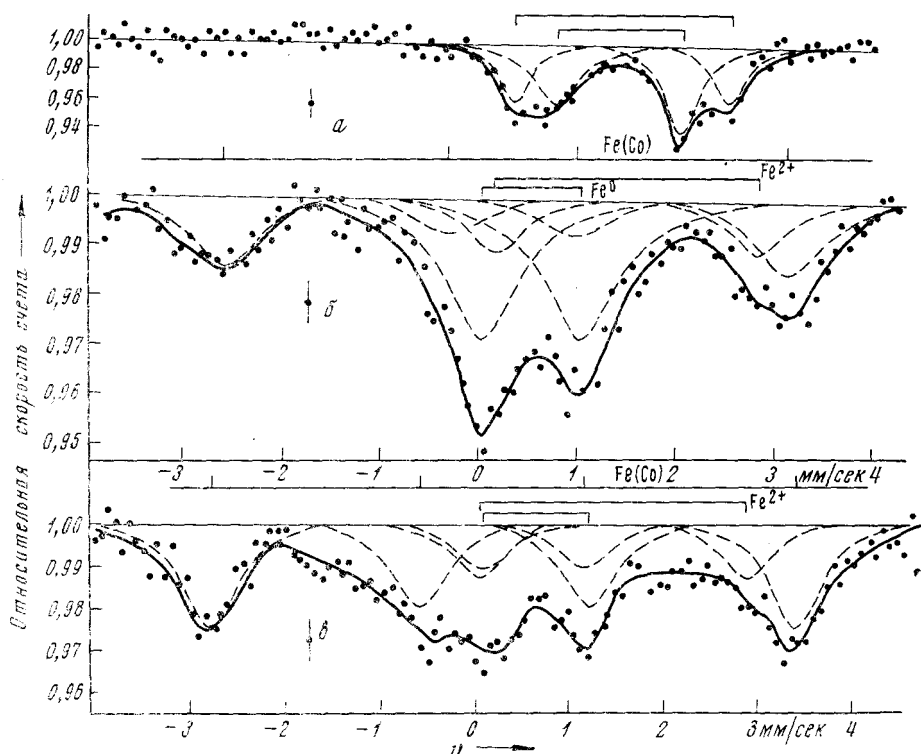


Рис. 1. Эмиссионные г.р. спектры слоистых соединений кобальта с графитом. $T = 80^\circ \text{K}$. а — $\text{Co}^{57}\text{Cl}_2$ — графит; б — после восстановления литий дифенилом; в — после последующего восстановления водородом

так как указанное соединение получалось хлорированием смеси металлического кобальта с графитом, когда, как показано ранее (7), внедрение молекул хлора между сетками графита маловероятно.

Таким образом, строение слоистых соединений графита (ССГ) с CoCl_2 аналогично строению ССГ с FeCl_2 .

После восстановления соединения CoCl_2 — графит литий дифенилом характер эмиссионного г.р. спектра сильно изменился (рис. 16). Основными компонентами спектра при 80°K являются секстет (45% всей площади спектра) с $H_{\text{лок}} = 318 \pm 10 \text{ кэ}$ и дублет (около 35%) с параметрами, близкими к параметрам комплекса нульвалентного железа с графитом (см. табл. 1), наблюдавшегося после аналогичного восстановления соединения FeCl_2 — графит (2). Кроме этих двух форм, в эмиссионном г.р. спектре наблюдается дублет высокоспинового двухвалентного железа (около 10%). Внимательное рассмотрение соответствующего спектра поглощения соединения FeCl_2 — графит, восстановленного литийдифенилом, показало, что и в этом случае присутствует форма высокоспинового двухвалентного железа примерно с тем же содержанием. Это указывает

на то, что природа компоненты Fe^{2+} в эмиссионном г.р. спектре, по-видимому, связана с неполным восстановлением исходного соединения, а не с последствиями ядерного распада. Таким образом, на основании сходства параметров эмиссионного г.р. спектра соединения графит — CoCl_2 , восстановленного литий дифенилом, с параметрами г.р. спектра поглощения соответствующего соединения железа, можно сделать вывод, что при восстановлении слоистого соединения хлористого кобальта с графитом литий дифенилом некоторая часть атомов кобальта образует комплекс нульвалентного металла с графитом, причем, благодаря наличию в графите свободных электронов, этот комплекс устойчив по отношению к постэффектам ядерного превращения.

После дальнейшего восстановления образца графит — CoCl_2 в токе водорода при 500°C преобладающей компонентой в спектре становится секстет (около 70% всей площади при 80°K) с величиной $H_{\text{лок}}$, характерной для примеси железа в матрице из металлического кобальта ⁽⁸⁾, что говорит в пользу образования агрегатов металлического кобальта. Кроме этого, в центральной части спектра наблюдается набор форм железа, одну из которых можно отнести к Fe^{2+} (рис. 1в). Относительное содержание последних изменяется со временем в сторону увеличения доли Fe^{2+} , что можно объяснить окисляющим влиянием воздуха. Изменение г.р. спектров образцов, контактировавших с воздухом, наблюдалось нами ранее также и для сходных соединений железа.

Таким образом, метод эмиссионной г.р. спектроскопии позволял показать, что из-за большой концентрации свободных электронов в графите слоистые соединения последнего с кобальтом устойчивы к последствиям ядерного распада изотопа Co-57 путем K -захвата. Причем продукты восстановления соединения внедрения CoCl_2 — графит литий дифенилом и водородом сходны с соединениями, получающимися при аналогичном восстановлении FeCl_2 — графит.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1972

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин и др., ЖСХ, 11, 1039 (1970). ² Р. А. Стукач, В. Е. Прусаков и др., ЖСХ, 12, № 4 (1971). ³ R. T. Mullen, Mössbauer Effect Methodology, 5, 95 (1969). ⁴ A. Nath, M. P. Klein et al., ibid., p. 169. ⁵ Ю. Н. Новиков, В. А. Семин и др., ЖСХ, 14, № 1 (1973). ⁶ J. G. Hooley, J. R. Sams, B. V. Liengme, Carbon, 8, № 4, 467 (1970). ⁷ I. I. Pitts, L. L. Lyon, Proc. Conf. Carbon 5th, Univ. Park Penna, 1, 32 (1962). ⁸ G. K. Wertheim, Phys. Rev. Lett., 4, 403 (1960).