

А. Ф. ВОЛКОВ, Н. И. СМЕРНОВ

**ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС БРОМА В BaBr_2
И ЕГО КРИСТАЛЛОГИДРАТАХ**

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 1 III 1973)

Бромистый барий при комнатной температуре образует дигидрат, стабильный до 40°C . В интервале $40\text{--}60^\circ$ образуется моногидрат бромида бария, который при нагреве выше 120° переходит в безводную форму.

Метод ядерного квадрупольного резонанса (я.к.р.) может дать сведения о симметрии изучаемых соединений и типе их химической связи, выявляя малейшие изменения в распределении электронной плотности вокруг резонирующего ядра. Представляло интерес проверить эффективность метода я.к.р. в исследовании простейших гидратированных галогенидов, где другие физические методы подчас сталкиваются с затруднениями.

Все измерения проводились на поликристаллических образцах. Образцы безводного бромида бария приготавливались прокаливанием дигидрата при 200° в вакууме. Количество удаленной воды определялось взвешиванием образца до и после прокаливания. Для получения моногидрата дигидрат бромида бария прогревался в вакууме при температуре 60° . Потери воды контролировались так же, как и в предыдущем случае.

Образцы $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ получали из безводного бромида бария. Безводный BaBr_2 растворяли в тяжелой воде и, высушивая раствор при комнатной температуре, получали $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$.

BaBr_2 и его кристаллогидраты исследовались на импульсном спектрометре я.к.р. ИС-3 СКБ ИРЭ АН СССР при двух температурах 77°K (температура кипения жидкого азота) и 209°K (температура образца, помещенного в смесь сухого льда с гептаном). Полученные данные по я.к.р. Br^{79} приведены в табл. 1. Были получены во всех случаях (за исключением $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ при 209°K) соответствующие линии я.к.р. Br^{81} . Отношение частот соответствовало отношению квадрупольных моментов изотопов брома ($Q^{79}/Q^{81} = 1,197$). Приведенные в табл. 1 времена спин-решеточной релаксации носят оценочный характер (возможная ошибка составляет 50%).

В безводном бромиде бария было получено два сигнала я.к.р. от каждого изотопы брома, что свидетельствует о наличии двух структурно неэквивалентных положений атомов Br. Этот факт находится в согласии с результатами рентгеноструктурного анализа безводного бромида бария⁽¹⁾. Линии я.к.р. оказались довольно широкими ($\Delta\nu/\nu = 0,017$ при 77°K). Была сделана попытка получить более совершенные кристаллы безводного бромида бария путем его перекристаллизации в абсолютированном метаноле, но ширина линий я.к.р. осталась без изменения.

Различие в интенсивностях высокочастотной и низкочастотной линии я.к.р. в BaBr_2 объясняется естественной зависимостью амплитуды сигнала от частоты, а также чисто техническими причинами. При 209°K наблюдать низкочастотный пик я.к.р. было весьма трудно (отношение сигнал/шум при максимальной чувствительности прибора не превышало 1,5—2) из-за резкого падения амплитуды сигнала я.к.р. брома в BaBr_2 с повышением температуры.

Поиск сигнала я.к.р. брома в моногидрате бромида бария проводился в диапазоне 4—70 Мгц. Была обнаружена только одна линия я.к.р., запись которой приведена на рис. 1. Нам не удалось получить каких-либо свидетельств в пользу того, что эта линия имеет тонкую структуру.

Электроннографические данные по структуре $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывают неэквивалентность ионов галогенов в этом соединении ⁽²⁾. На основании

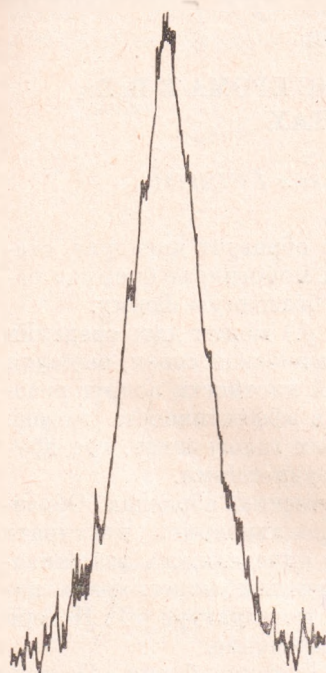


Рис. 1. Линия я.к.р. Br^{79} в $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $T = 77^\circ \text{K}$, $\nu = 12,11 \text{ Мгц}$

сходства электронограмм $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был сделан вывод об изоморфности этих соединений и, следовательно, о неэквивалентности атомов брома в моногидрате бромида бария ⁽³⁾. Согласно работе ⁽³⁾, структуру $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно представить как упаковку семивершинников Br, половина которых заполнена Ba, а другая — H_2O . Наши данные в противоречии с работой ⁽³⁾ говорят об эквивалентности ионов галогенов в $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, так как предположение о случайном равенстве градиентов электрического поля в местах, занимаемых структурно неэквивалентными атомами брома, выглядит маловероятным. Такое предположение требует, чтобы в структуре моногидрата бромида бария, предложенной в работе ⁽³⁾, взаимодействие бромов с барием и водой было одинаковым. В связи с этим представляется желательным повторение структурного анализа моногидрата бромида бария на современной аппаратуре.

В дигидрате бромида бария была обнаружена одна линия я.к.р. брома. Наличие единственного резонанса от каждого изотопа брома согласуется со структурными данными ⁽⁴⁾ и соответствует предположению об изоструктурности $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, высказанному в работе ⁽⁵⁾. С повышением температу-

ры амплитуда я.к.р. брома резко уменьшается. По этой причине нам не удалось наблюдать сигнал я.к.р. Br^{81} при 209°K .

С целью изучения влияния изотопного замещения протонов воды на я.к.р. брома в дигидрате бромида бария было предпринято исследование дейтерированного образца. Как это видно из данных табл. 1, различие в частоте и ширине сигналов у дейтерированного и недейтерированного образцов было весьма незначительным. Оценка времени спин-решеточной релаксации дала величину 0,5 сек. как для $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и для $\text{BaBr}_2 \cdot$

Таблица 1

Параметры я.к.р. Br^{79} в бромидах бария

Соединение	При 77°K			При 209°K		
	ν	$\Delta\nu$	T_1	$\Delta\nu$	T_1	
BaBr_2	26,01	0,45	0,25	23,36	0,35	0,2
	14,59	0,35	0,25	13,96	0,3	0,2
$\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,11	0,18	0,2	11,52	0,15	0,2
$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,57	0,08	0,5	4,58	0,05	0,5
$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	4,61	0,09	0,5	4,65	0,06	0,5

Примечание. ν — частота я.к.р. (Мгц), $\Delta\nu$ — ширина линии я.к.р. на половине в сотых Мгц, T_1 — время спин-решеточной релаксации (сек.).

$\cdot 2D_2O$. Это примерно вдвое больше, чем в моногидрате и безводном бромиде бария.

Мы измерили также я.к.р. Ba^{137} при $77^\circ K$ в $BaBr_2 \cdot 2H_2O$. $\nu = 25,87$ Мгц, что существенно превышает значение частоты при $300^\circ K$: $\nu = 24,38$ Мгц (⁶). Соответствующая частота дейтерированного образца при $77^\circ K$ составляет 25,94 Мгц.

В противоположность сильному изменению частоты я.к.р. Ba^{137} с повышением температуры, частоты я.к.р. брома практически не менялись. Последнее обстоятельство, по нашему мнению, является следствием слабости водородной связи $O-H \cdots Br$ в кристаллах $BaBr_2 \cdot 2H_2O$. Резкое изменение частот я.к.р. галоидов при дегидратации бромида бария свидетельствует о том, что распределение электронной плотности вокруг резонирующего ядра определяется не только связью $Ba - Br$, но и всем окружением галогена. Таким образом, в изучавшихся соединениях нет ярко выраженных связей металл — галоген, характерных для ковалентных структур, и, следовательно, изучавшиеся соли существенно ионные.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
13 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. V. Brackett, T. E. Brackett, R. L. Sass, J. Phys. Chem., 67, 2132 (1963).
² Б. К. Вайнштейн, З. Г. Пинскер, ЖФХ, 23, 1058 (1949). ³ Б. К. Вайнштейн, З. Г. Пинскер, ЖФХ, 24, 432 (1950). ⁴ E. Bang, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, № 4, 1 (1961). ⁵ A. F. Volkov, Phys. stat. sol. (b), 50, K43 (1972).
⁶ J. W. McGrath, A. A. Silvidi, J. Chem. Phys., 36, 1496 (1962).