

Н. З. ЛЯХОВ, А. М. ВАХРАМЕЕВ, Ю. Г. ГАЛИЦЫН

О ПРИРОДЕ УЗКОЙ КОМПОНЕНТЫ В СПЕКТРАХ П. М. Р. КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 24 VII 1974)

Вода в кристаллогидратах изучалась различными методами, в том числе протонным магнитным резонансом (п.м.р.) низкого разрешения. Анализ спектров п.м.р. кристаллогидратов показывает, что во многих случаях они состоят из трех компонент, каждая из которых ответственна за определенное состояние воды в этих соединениях. Хорошо известно, что широкая компонента δ этих спектров (рис. 1б) относится к кристаллизационной воде (1). В литературе имеются указания относительно природы

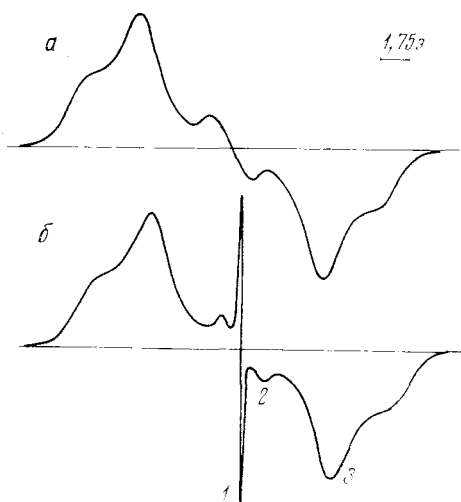


Рис. 1. Спектры п.м.р. в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре: *a* — до выдерживания в парах воды, *б* — после выдерживания в парах воды

линии (2) (3). Что же касается узкой компоненты (1), то вопрос о ее происхождении в кристаллогидратах практически не исследовался, исключая работы (3, 4, 12). Учитывая, что для понимания многих проблем, связанных с механизмами дегидратации (5, 6), каталитической активности (7) и др., важно знать все состояния воды в гидратах, в настоящей работе сделана попытка определить природу центральной узкой компоненты в спектрах п.м.р. кристаллогидратов.

В отличие от предыдущих исследований (3, 4, 12), в которых предполагалось, что наличие или отсутствие узкой компоненты в спектрах п.м.р. кристаллогидратов определяется только их химической природой и не зависит от способа их приготовления, нами было установлено, что узкая компонента появляется при воздействии на реагенты паров воды в течение определенного времени. Такое поведение наблюдалось во всех исследованных нами кристаллогидратах: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. и относится в равной мере как к порошкам, так и к монокристаллам. На рис. 1 представлены спектры $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до (*a*) и после (*б*) суточного выдерживания в атмосфере с $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 18$ мм рт. ст.

в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ от концентрации введенных ионов Mn^{2+} . Четкое разделение компонент (1) и (2) в спектрах п.м.р. диамагнитных соединений может существенно усложниться в присутствии парамагнитных ионов.

Для изучения механизма взаимодействия паров воды с кристаллогидратами, приводящего к появлению узкой компоненты в спектрах п.м.р., были проведены исследования поверхностной проводимости монокристал-

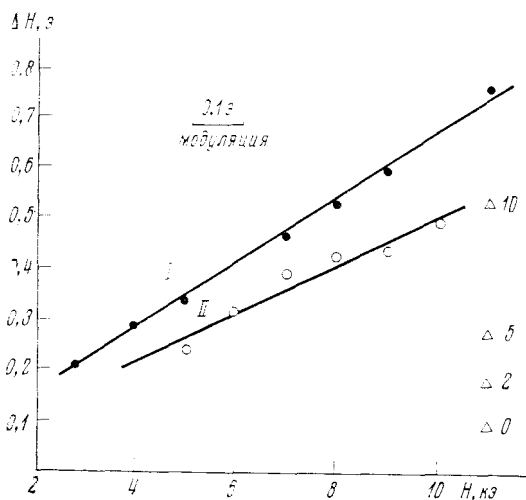


Рис. 2. Зависимость ширины узкой компоненты в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) от величины магнитного поля. Ширина узкой компоненты в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в поле 11 кэ с добавками ионов Mn^{2+} отмечена знаком Δ (числа указывают на содержание ионов Mn^{2+} в мольных процентах)

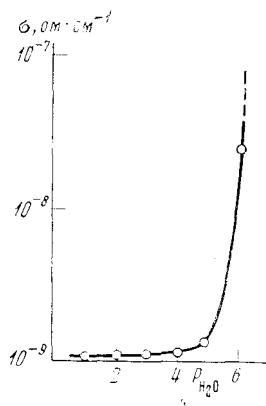


Рис. 3. Зависимость поверхностной проводимости в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от давления паров воды

лов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Изменение проводимости с ростом давления паров воды показано на рис. 3. Резкое возрастание проводимости при $P_{\text{H}_2\text{O}}^* \approx 6$ мм рт. ст. соответствует заполнению монослоя молекулами воды при адсорбции⁽⁹⁾. Это дает основание предполагать, что в области $P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ высокие (по сравнению с вакуумом) значения поверхностной проводимости обусловлены образованием мобильной пленки влаги на поверхности с последующим растворением в ней ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} . Действительно, при использовании серебряной пасты в качестве электродов, пропускание тока через образец при $P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{H}_2\text{O}}^*$ приводит (после отключения источника) к появлению э.д.с. Очевидно, что при этом на одном из электродов происходит электролитическое осаждение меди, приводящее к образованию гальванопары $\text{Cu}-\text{Ag}$; э.д.с. возникает самопроизвольно при использовании пары электродов $\text{Cu}-\text{Ni}$ и не наблюдается, когда оба электрода медные. Описанные явления имеют место только при $P_{\text{H}_2\text{O}} > P_{\text{H}_2\text{O}}^*$. При понижении давления до значений, меньший $P_{\text{H}_2\text{O}}^*$, э.д.с. исчезает и вновь возникает при повторных впусках паров воды.

Таким образом, из данных п.м.р. и измерений проводимости следует, что узкая компонента в спектрах кристаллогидратов обусловлена образованием пленки раствора на поверхности кристаллогидрата, включая, по-видимому, внутреннюю поверхность (дислокации, поры, границы блоков и т. п.). Последнее следует из существования узкой компоненты в спектрах монокристаллов.

В связи с тем, что в работе⁽³⁾ предлагается иная интерпретация, согласно которой узкая компонента в спектре $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обусловлена образованием изолированных OH -групп за счет протекания внутрикристаллического гидролиза, нами были проведены измерения ширины линий

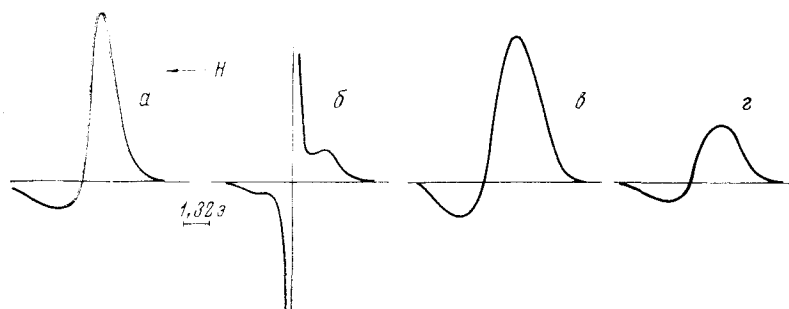


Рис. 4. Спектры п.м.р. NaHCO_3 (а) и KHSO_4 (б) при комнатной температуре, в, г — то же при -70°C . Несимметричность широкой компоненты обусловлена радиочастотным насыщением

протонов кислых солей NaHCO_3 и KHSO_4 . Являясь относительно узкими (рис. 4), линии ОН-групп этих соединений значительно превосходят ширину узкой компоненты в $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В то же время, ширина линий ОН-групп в кислых солях ($\approx 2-2,5$ э) близка к измеренной в работах (¹⁰, ¹¹) ширине центральной компоненты спектров п.м.р. частично дегидратированных кристаллогидратов. Очевидно, что в этом случае авторы действительно наблюдали в спектрах линию ОН-групп, хотя и выразили сомнение в справедливости такой интерпретации (¹¹). На наш взгляд, механизм внутрискристаллического гидролиза может обсуждаться только на основе изучения компоненты 2 спектров п.м.р. кристаллогидратов.

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
11 VII 1974

Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Академии наук СССР
Красноярск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. E. Pake, J. Chem. Phys., v. 16, 327 (1948). ² A. L. Porte, H. S. Gutowsky, J. E. Boggs, J. Chem. Phys., v. 36, № 7 (1962). ³ В. Н. Макарун, Р. Я. Мельникова и др., ДАН, т. 213, 353 (1973). ⁴ J. M. Bregeault, G. Pannetier, Bull. Soc. chim. France, 1969, 1061. ⁵ Н. З. Ляхов, В. В. Болдырев, Усп. хим., т. 11, 1960 (1972). ⁶ В. Н. Макарун, Л. П. Щегров, Усп. хим., т. 11, 1937 (1972). ⁷ M. Misono, K. Ochiai et al., J. Inorg. and Nucl. Chem., v. 29, 2585 (1967). ⁸ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, 1963. ⁹ Н. З. Ляхов, В. В. Болдырев, В. П. Исупов, Кинетика и катализ, т. 15, № 5 (1974). ¹⁰ В. И. Спицын, И. Е. Михайленко и др., ДАН, т. 212, № 4, 922 (1973). ¹¹ В. Ф. Чуваев, Р. А. Газаров, В. И. Спицын, ДАН, т. 213, № 5, 1134 (1973). ¹² J. Guenot, J. M. Manoli, Bull. Soc. chim. France, 1969, 2663.