

УДК 546.733, 544.582.3

## ЭМИССИОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ «ПЕРОКСИДА КОБАЛЬТА»

Д.А. Панкратов, Т.А. Портаченко\*, Ю.Д. Перфильев

(кафедра радиохимии; e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru)

**Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии изучен продукт взаимодействия сильно охлажденных спиртовых растворов хлорида кобальта(II) с пероксидом водорода, описанный в литературе как  $\text{CoO}_2$ . Показано, что выделяющийся темно-зеленый продукт в действительности является оксидом кобальта(III).**

Известно значительное число соединений кобальта, где он связан координационной связью с дикислородной группировкой [1–3]. Все они относятся к сложным разнолигандным комплексным соединениям, содержащим во внутренней сфере кобальта помимо дикислородной группы другие лиганды, достраивающие координационный полиэдр центрального атома до октаэдра. В зависимости от числа комплексообразователей, участвующих в образовании связей с дикислородным лигандом, различают как одноядерные комплексы [4], так и биядерные (в которых группа O–O выступает в качестве связывающего мостика [5]). В обоих случаях, в зависимости от перераспределения электронной плотности между переходным металлом и дикислородной группировкой, соединения описываются как пероксо- или супероксо-комплексы кобальта (III) (для одноядерных комплексов), и (III, III) или (III, IV) (для биядерных комплексов) [1]. Единственным дикислородным соединением кобальта(II), к тому же «простого» состава, является так называемый «пероксид кобальта», выделяющийся, согласно [6, 7], под действием раствора гидроксида натрия на сильно охлажденный водно-спиртовой раствор хлорида кобальта и пероксида водорода. Данная методика неоднократно перепечатывалась в «классическом» препаративном справочнике [8–11]. Состав темно-зеленого кристаллического соединения авторы [6, 7] на основании данных о термическом разложении вещества определяют как пероксид кобальта(II) –  $\text{CoO}_2$ . Подобного рода соединение является достаточно необычным, учитывая большую подвижность и донорные свойства электронов на разрыхляющих орбиталях пероксид-иона [12, 13], что должно увеличивать электронную плотность на атоме кобальта(II) [14].

Вместе с тем данное соединение формально могло бы рассматриваться как оксид кобальта(IV) [15], что не противоречит указанной авторами [6, 7] формуле.

Однозначный ответ о зарядовом состоянии атома кобальта можно получить из данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [16], где в кислородных соединениях железа наблюдается корреляция величины изомерного сдвига и степени окисления для атомов железа, образующихся в результате распада атомов кобальта, и сохраняющих степень окисления последнего [17]. Поэтому целью настоящей работы являлось установление зарядового состояния кобальта в указанном соединении методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Синтез вещества проводился согласно несколько модифицированной методике, указанной в [6–8]. Для этого к 20 мл 4%-го раствора  $\text{CoCl}_2$  (содержащего  $^{57}\text{Co}$  в количестве, соответствующем активности 1 мКи) в 96%-м спирте, охлажденному до –30–35°C, прибавляют 10 мл 30%-го раствора пероксида водорода. Полученный розовый раствор вновь охлаждают, после чего к нему при энергичном перемешивании по каплям прибавляют 6 мл 15%-го водного раствора карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Полученную суспензию осадка темнозеленого цвета медленно нагревают, не допуская быстрого разложения избыточного пероксида водорода и, как следствие этого, резкого повышения температуры смеси. По достижении комнатной температуры осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием и последовательно промывают этиловым спиртом и ацетоном. Оконча-

\*Московский педагогический государственный университет.

тельное осушение темно-зеленого порошка проводят в вакуум-эксикаторе над кристаллическим гидроксидом калия.

Полученный по описанной методике препарат стабилен при температуре жидкого азота, по крайней мере, в течение месяца, тогда как при комнатной температуре за 3–7 суток он изменяет окраску до темно-коричневой.

В качестве исходных веществ в работе применялись реагенты марки не ниже «ч.д.а.». В качестве источника радиоактивного кобальта-57 использовали водный раствор хлорида кобальта(II) без носителя в 0,1 М HCl. Охлаждение реагентов проводили в термостате с предварительно охлажденным водным раствором этиленгликоля.

Эмиссионные мессбауэровские спектры получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре электродинамического типа с равноускоренным режимом работы вибратора “МС1101-Э” (“MosTec”, г. Ростов-на-Дону). Измерение мессбауэровских спектров проводилось как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота (с использованием криостата). При этом поглотитель (ферроцианид калия с шириной линии 0,32 мм/с при использовании стандартного источника  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  производства ЗАО “Циклотрон”, г. Обнинск) находился при комнатной температуре. Полученные спектры обрабатывали с помощью соответствующего программного обеспечения (Univem MS 4.02b, НИИ физики РГУ, г. Ростов-на-Дону) методом наименьших квадратов. Параметры мессбауэровских спектров приведены в работе относительно  $\alpha$ -железа.

### Обсуждение результатов

Как показали предварительные исследования, при строгом следовании методике [6–11], т.е. при обработке охлажденной спиртовой смеси пероксида водорода и хлорида кобальта раствором гидроксида натрия, выпадает не зеленый, а черно-бурый осадок, очевидно, гидроксида кобальта(III) [18]. Требуемые же зеленые осадки выделяются только в случае обработки растворов именно карбонатом натрия.

Вероятно, что авторы [6, 7] не предохраняли растворы реагентов от атмосферы углекислого газа, образующегося при сублимации используемого в качестве хладагента “сухого льда”. Образующийся при взаимодействии гидроксида натрия и углекислого газа карбонат натрия и являлся причиной образования зеленого осадка, описанного авторами как пероксид кобальта. Поэтому в настоящей работе для осажде-

ния “пероксида кобальта” сразу использовался раствор карбоната натрия, так как только в этом случае возможно воспроизводимое выделение зеленого осадка. Эмиссионные мессбауэровские спектры, как свежесажженных образцов (далее образец А), так и длительно хранившихся при комнатной температуре (более 7 месяцев, далее образец Б), мало отличаются друг от друга, и каждый представляет собой хорошо разрешенный дублет (рис. 1). Все спектры могут быть удовлетворительно описаны суперпозицией двух вложенных дублетов (таблица). Учитывая, что значения величин изомерных сдвигов у дублетов близки, а значительно отличаются только значения квадрупольного расщепления и ширины линий, можно предположить, что оба подспектра соответствуют материнским атомам кобальта в одинаковом окружении. При этом дублетная линия с малыми значениями квадрупольного расщепления и малой шириной линии отвечает атомам в хорошо сформированной кристаллической решетке, тогда как подспектр с большим квадрупольным расщеплением и большей шириной – “аморфной” части образца или атомам в приповерхностном слое кристаллитов. Учитывая неравновесные условия синтеза, можно предположить высокую дефектность образующегося вещества, что и подтверждается его дифракционным анализом (наблюдаются только слабые широкие линии).

Величина изомерного сдвига для наблюдаемых дублетов при комнатной температуре соответствует атомам железа (а, следовательно, и материнским атомам кобальта) со степенью окисления +3 в тетраэдрическом кислородном окружении [17]. Таким образом, образующееся по указанной методике темно-зеленое вещество не может быть соединением кобальта(II). Маловероятна и его “пероксидная” природа, так как для пероксосоединений кобальта(III) известны только октаэдрические комплексы [1–3]. Сделанные выводы подтверждаются данными химического анализа образующихся по указанной методике продуктов, согласно которым на один атом кобальта(II) приходится один электрон-эквивалент окислителя.

Параметры спектров темно-коричневого образца Б на первый взгляд мало отличаются от соответствующих параметров свежеприготовленного препарата (таблица). Наиболее явно изменяются значения квадрупольного расщепления, что отвечает увеличению симметричности окружения центрального иона. Малое изменение мессбауэровских параметров свидетельствует о незначительном изменении ближайшего окружения атомов кобальта при превращении

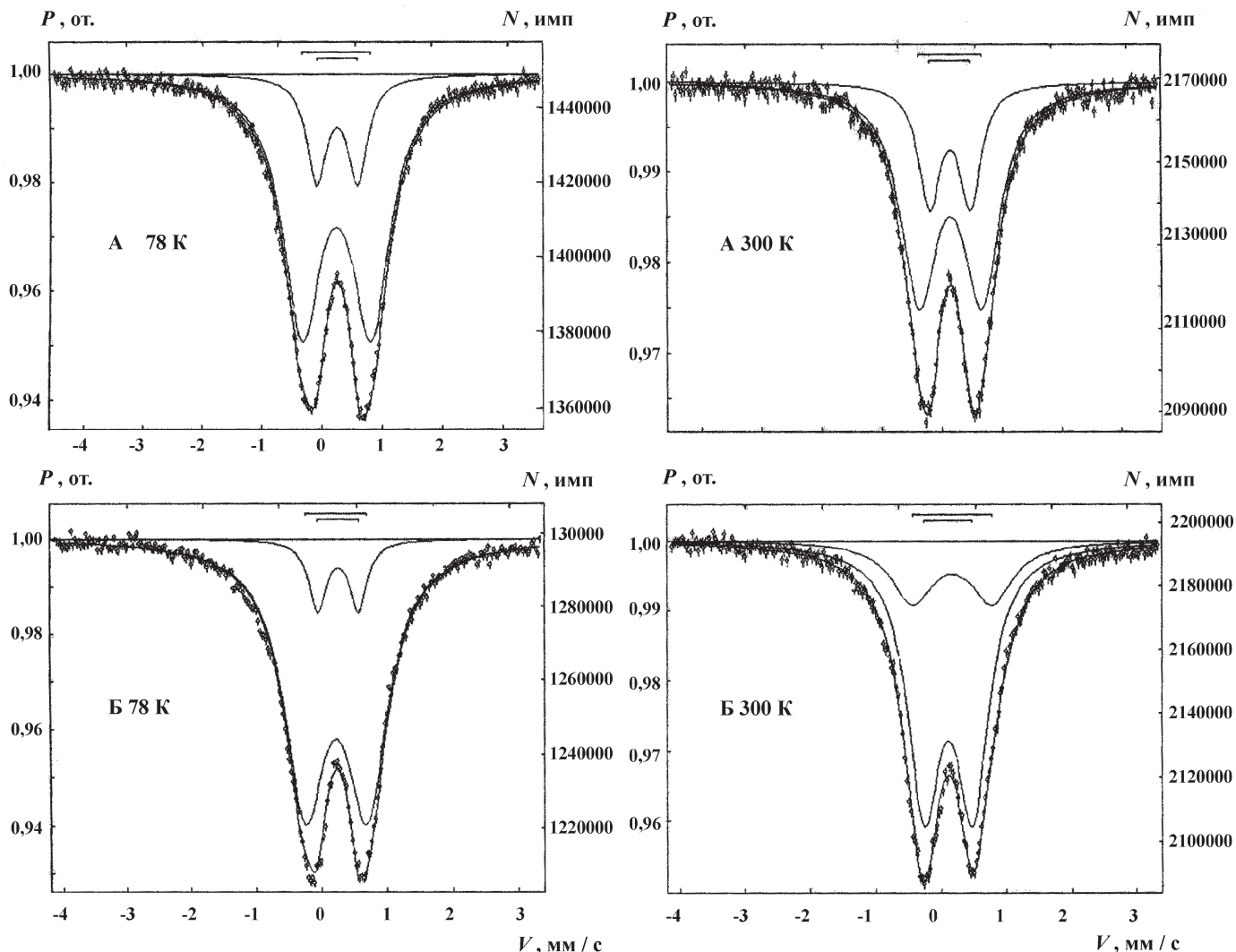


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры одного и того же образца после приготовления (А) и через 7 месяцев (Б) при различных температурах

вещества А в вещество Б (с кардинальным изменением окраски) в процессе хранения при комнатной температуре.

С другой стороны, на примере спектра, полученного при температуре 78 К, хорошо видно, что на левом крыле дублетной линии наблюдаются «плечи», плохо описываемые предложенной моделью в виде двух вложенных дублетов (рис. 1, Б). Невозможно их описать и с помощью третьего дублета с большим квадрупольным расщеплением и изомерным сдвигом, характерным для соединений железа +3. Данные «плечи» могут принадлежать резонансным линиям, соответствующим атомам железа в более высоких степенях окисления, чем +3. Надежно выделить эти линии не представляется возможным вследствие малого содержания соответствующих атомов. На спектре того же образца, полученном при комнатной температуре, данные

линии практически не видны, однако их возможное присутствие приводит к резкому изменению соотношения (обращению) площадей дублетов, описывающих данный спектр, и к значительной разнице в значениях соответствующих изомерных сдвигов (таблица, образец Б, модель 1).

Если же в предположении равенства зарядового состояния атома кобальта по аналогии с «образцом А» при моделировании спектров при комнатной температуре зафиксировать значения изомерных сдвигов обоих дублетов при 0,14 мм/с, то спектр наиболее удовлетворительно может быть описан с дополнительной синглетной линией с относительной площадью около 3% (рис. 2, табл., модель 2). Значение изомерного сдвига этого синглета совпадает с соответствующей величиной для соединения железа +5 [19] и, следовательно, отвечает атомам кобальта в степени окисления +5.

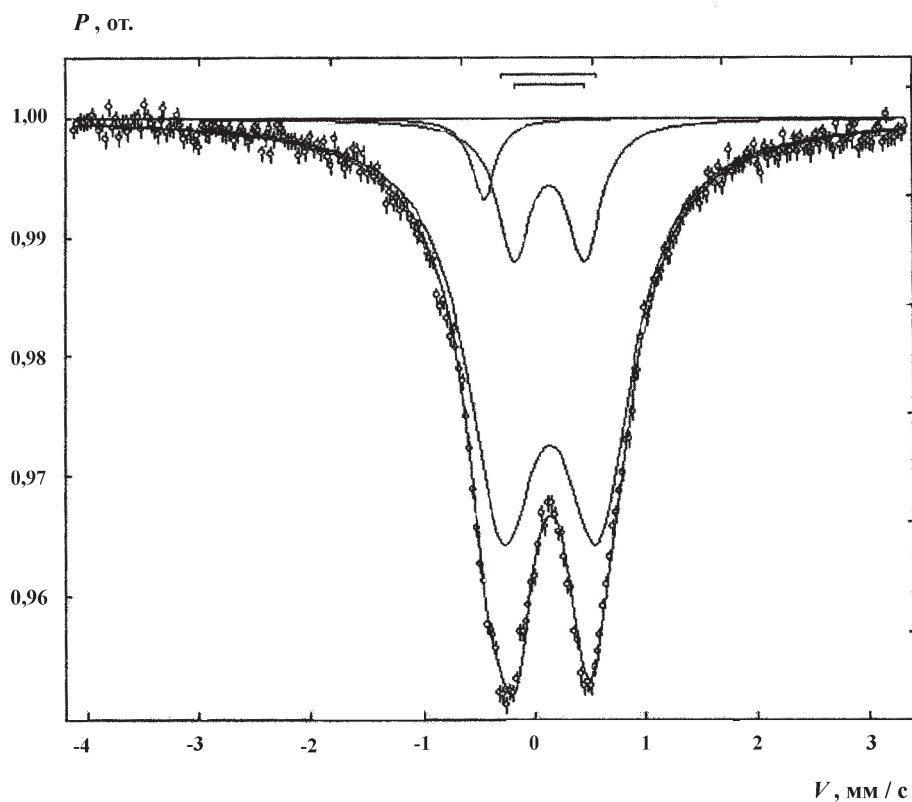


Рис. 2. Модель 2 для эмиссионного мессбауэровского спектра образца Б при 300 К

**Параметры эмиссионных мессбауэровских спектров**

Образец	Температура, К	Номер дублета	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Ширина линии $\Gamma_{\text{exp}}$ , мм/с	$S/S_0$ , %	$\chi^2$
А	78	1	$0,25 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$	$78 \pm 4$	1,6
		2	$0,26 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	$21,8 \pm 0,9$	
	300	1	$0,14 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,20$	$0,74 \pm 0,04$	$75 \pm 4$	1,1
		2	$0,14 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,20$	$25 \pm 1$	
Б модель 1	78	1	$0,22 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$	$89 \pm 4$	2,3
		2	$0,25 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$11,0 \pm 0,4$	
	300	1	$0,17 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,04$	$0,77 \pm 0,04$	$23 \pm 6$	1,6
		2	$0,11 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,01$	$77 \pm 2$	
Б модель 2	300	1	$0,14 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,04$	$82 \pm 7$	1,4
		2	$0,14 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,05$	$15 \pm 3$	
		3	$-0,45 \pm 0,01$		$0,25 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,3$	

В качестве причин образования столь высокозаряженного состояния кобальта можно рассмотреть две гипотезы, имеющие радиационную основу. С одной стороны, E-захват ядром  $^{57}\text{Co}$ , лежащий в основе ядерного превращения последнего, вызывает каскад оже-процессов, приводящих к ионизации атомов кобальта вплоть до заряда, равного +8 [20]. Дальнейшее поведение столь высокозаряженного иона определяется его ближайшим окружением и его временем жизни. При сохранении этого метастабильного состояния дольше, чем  $10^{-7}$  с, оно может быть зафиксировано методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [21]. В таком случае, предполагая схожую природу окружения атомов кобальта в образцах «А» и «Б», наблюдаемое явление должно было бы проявиться как в одном, так и в другом образце.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-03-33079).

Кроме того, малое (в случае такового) время жизни ионизированного состояния должно было бы приводить к заметному уширению резонансной линии. С другой стороны, появление указанной узкой линии только в «образце Б» может быть объяснено накоплением радиационных дефектов в веществе вследствие радиолиза [22] с последующим перераспределением электронной плотности в кристалле и стабилизацией части атомов кобальта в степени окисления +5.

Таким образом, методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии показано, что выделяемое по методике [6–11] вещество не может являться «пероксидом кобальта(II)», а представляет собой соединение кобальта(III) (очевидно, гидратированный оксид).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Connor J.A., Ebsworth E.A.V. // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1964. **6**. P. 279.
2. Vaska L. // Acc. Chem. Res. 1976. **9**. P. 175.
3. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев, 1987.
4. Valentine J.S. // Chem. Rev. 1973. **73**. P. 235.
5. Lever A.B.P., Gray H.B. // Acc. Chem. Res. 1978. **11**. P. 348.
6. Щербинин В. А., Богданов Г. А. // ЖФХ. 1958. **32**. С. 2761.
7. Щербинин В. А., Богданов Г. А. // ЖНХ. 1959. **4**. С. 260.
8. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1965.
9. Ключников Н.Г. Практикум по неорганическому синтезу. М., 1979.
10. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М., 1988.
11. Горичев И.Г., Зайцев Б.Е., Киприянов Н.А., Ключников Н.Г., Громов Д.Н. Руководство по неорганическому синтезу. М., 1997.
12. Панкратов Д.А. Гидроксикомплексы иридия и платины, существующие в щелочных средах: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1998.
13. Панкратов Д.А., Комозин П.Н., Киселев Ю.М. Взаимодействие с кислородом и озоном гидроксокомплексов иридия в щелочных средах / XXIII Межд. Чугаевская конф. по коорд. химии. 4–7 сентября 2007 г. Одесса. Тез. докл. Киев, 2007. С. 564.
14. Панкратов Д.А., Приходченко П.В., Перфильев Ю.Д., Инполитов Е.Г. // Изв. РАН. Сер. физич. 2001. **65**. С. 1030.
15. Simmons G. W., Vertes A., Varsanyi M. L., Leidheisen U. // J. Electrochem Soc. 1979. **126**. P. 187.
16. Goldanskii V.I., Herber R.H. Chemical Application of Mossbauer Spectroscopy. N.-Y.; L., 1968.
17. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. **46**. P. 763.
18. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. Т. 5. М., 1985.
19. Бюффа Б., Демазо Ж., Пушар М., Фурнес Л., Данс Ж.М., Фабричный П.Б., Хагенмюллер П. // ФТТ. 1981. **23**. С. 2262.
20. Pollak H. // Phys. Status Solidi. 1962. **2**. P. 720.
21. Fontcuberta J., Fernandes A., Goodenough J.B. // Phys. Rev. Lett. 1986. **57**. P. 1931.
22. Seregin P.P., Nasredinov F.S., Vasilev L.N. // Phys. Stat. Sol. (a) 1978. **45**. P. 11.

Поступила в редакцию 24.03.2008

## EMISSION MOESSBAUER STUDIES OF THE “COBALT PEROXIDE”

D.A. Pankratov, T.A. Portachenko, Yu.D. Perfiliev

(Division of Radiochemistry)

The product interaction cooled alcohol solutions of the cobalt(II) chloride with hydrogen peroxide as described as  $\text{CoO}_2$  studied by emission moessbauer spectroscopy. We show that dark green product is the cobalt (III) oxide.