

## Magnetické chování dihydrotetraorthofosforitanu trojnikelnatého a trojkobaltnatého

M. EBERT, J. EYSSELTOVÁ, M. KOHŮTOVÁ

*Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty University Karlovy,  
Praha*

*Ústav anorganické chemie Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Byla změřena magnetická susceptibilita endekahydrátů dihydrotetraorthofosforitanu trojnikelnatého a trojkobaltnatého při 78, 201, 273 a 293 °K a byly vypočteny Weissovy konstanty pro obě studované látky. Podle průběhu závislosti magnetické susceptibility na teplotě patří obě látky mezi paramagnetika a v použitém teplotním intervalu je v nich vyloučen antiferromagnetismus.

V literatuře se setkáváme s měřením magnetické susceptibility u fosforitanů přechodných kovů poměrně zřídka. Zatím byly stanoveny magnetické momenty za laboratorní teploty u některých fosforitanů trojmocného chromu [1], trojmocného vanadu a manganu [2], trojmocného železa [3] a vanadylu [4]. Všechna uvedená měření byla provedena pro stanovení počtu nepárových elektronů přechodného kovu ve sloučeninách s fosforitanovým aniontem.

Při systematickém studiu fosforitanů nikelnatých a kobaltnatých [5, 6] byly získány sloučeniny s poměrem kovu k fosforu 3 : 4, a to dihydrotetraorthofosforitan trojnikelnatý  $(\text{NiHPO}_3)_2 \cdot \text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  a dihydrotetraorthofosforitan trojkobaltnatý  $(\text{CoHPO}_3)_2 \cdot \text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . U sloučenin tohoto složení není vyloučen antiferromagnetismus např. při můstkové koordinaci fosforitanového aniontu. Proto jsme se rozhodli provést studium teplotní závislosti magnetické susceptibility, které vedle vyřešení otázky antiferromagnetismu může přinést i další informace o struktuře koordinační sféry centrálního iontu.

### Experimentální část

#### *Chemikálie a analytické metody*

Obě zkoumané látky byly připraveny podle diagramů rozpustnosti [5, 6]: nikelnatá sůl byla připravena ze směsi 27,1 g  $\text{NiHPO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 12 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$  a 60,9 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; kobaltnatá sůl ze směsi 57 g  $\text{CoHPO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 10 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$  a 33 g  $\text{H}_2\text{O}$ . V obou případech byla po ustavení rovnováhy tuhá fáze odsáta, promyta malým množstvím ethanolu a etheru a vysušena na vzduchu.

Analysy studovaných látek byly prováděny vážkově. Nikl a kobalt se vážily po elektrolytickém vyloučení na sítkovou platinovou elektrodu z amoniakálního prostředí [7]. Fosfor byl stanoven po oddělení kovu jako  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  a  $\text{Co}(\text{OH})_3$  a po oxidaci opakovaným odpařením s kyselinou dusičnou jako  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [7]. Výsledky analys jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1  
Analysy studovaných látek

Sloučenina	% Ni, Co		% P		% H <sub>2</sub> O	
	vyp.	nal.	vyp.	nal.	vyp.	*nal.
$\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	25,06	24,94	17,59	17,51	28,72	28,71
$\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	25,40	25,31	17,82	17,72	28,45	28,51

\* Dopočteno do 100 %.

### Měření magnetické susceptibility

Měření magnetické susceptibility při laboratorní teplotě byla prováděna Faradayovou metodou v Terryho úpravě [8], měření teplotní závislosti byla prováděna Gouyovou metodou na magnetických vahách Ústavu anorganické chemie SAV. Síla použitého pole se pohybovala v rozmezí 1000—3000 G. Gouyovy trubičky byly kalibrovány  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\chi_{20^\circ\text{C}} = 5,92 \cdot 10^{-6}$ ) a  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  ( $\chi_{20^\circ\text{C}} = 16,44 \cdot 10^{-6}$ ). Při měření teplotní závislosti magnetické susceptibility bylo použito teplot 78 °K (kapalný dusík), 201 °K (tuhý  $\text{CO}_2$  + ethanol), 273 °K (voda + led) a 293 °K (temperováno z Höpplerova ultratermostatu).

Výsledky měření magnetické susceptibility jsou uvedeny v tab. 2 a 3. Hodnoty naměřené Faradayovou metodou při laboratorní teplotě se prakticky shodovaly s výsledky měření Gouyovou metodou při 293 °K. Hodnoty molárních magnetických susceptibilit  $\chi'_M$  jsou korigovány na diamagnetismus zúčastněných iontů a vody s použitím korekci  $\chi'_{\text{Ni}^{2+}} = \chi'_{\text{Co}^{2+}} = -12 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi'_{\text{HPO}_4^{2-}} = -42 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi'_{\text{H}_2\text{O}} = -13 \cdot 10^{-6}$  [9].

Na základě získaných výsledků byl sestrojen graf závislosti převrácené hodnoty molární magnetické susceptibility na teplotě (obr. 1). Experimentálními body byla

Tabulka 2

Závislost magnetické susceptibility a magnetického momentu  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  na teplotě

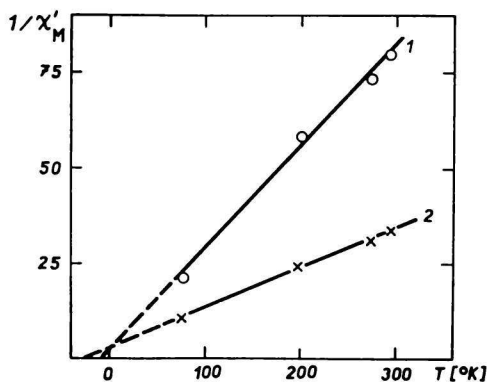
Teplota (°K)	$\chi$	$\chi'_M$	$1/\chi'_M$	$\mu$ (B. M.)
78	$67,5 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$	19,8	3,27
201	$24,4 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	54,1	3,18
273,1	$19,5 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	67,6	3,30
293,1	$17,8 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	73,5	3,27

Tabulka 3

Závislost magnetické susceptibility a magnetického momentu  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  na teplotě

Teplota (°K)	$\chi$	$\chi'_M$	$1/\chi'_M$	$\mu$ (B. M.)
78	$135,0 \cdot 10^{-6}$	$9,29 \cdot 10^{-2}$	10,8	4,39
201	$60,3 \cdot 10^{-6}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$	24,0	4,74
273,1	$46,7 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	30,9	4,79
293,1	$43,5 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-2}$	32,7	4,84

proložena přímkou s použitím metody nejmenších čtverců a extrapolací k  $1/\chi'_M = 0$  byly získány Weissovy konstanty pro  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 6^\circ\text{K}$  a pro  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 29^\circ\text{K}$ .



Obr. 1. Závislost převrácené hodnoty molární magnetické susceptibility na teplotě pro dihydrotetraorthofosforitan trojnikebnatý a trojkobaltnatý.

1.  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ;
2.  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

### Diskuse

Studium magnetického chování obou dihydrotetraorthofosforitanů je řadí jednoznačně mezi paramagnetika a změřené magnetické momenty ukazují u nikelnatého kationtu na přítomnost dvou nepárových elektronů, u kobaltnatého kationtu na přítomnost tří nepárových elektronů. Z hlediska uspořádání koordinační sféry obou kationtů není možno podle naměřených hodnot magnetických momentů jednoznačně rozhodnout mezi tetraedrickou a oktaedrickou konfigurací. Magnetické momenty leží totiž na samé hranici intervalů udávaných v literatuře pro obě konfigurace [10, 11]. Oktaedrické uspořádání koordinační sféry obou kationtů dokázala až odrazová spektra [12].

Studium teplotní závislosti magnetické susceptibility prokázalo, že studované sloučeniny nejsou v použitém teplotním intervalu antiferromagnetické. Nedochozí zde tedy k přímé interakci mezi centrálními ionty a je nepravdě.

podobná i přítomnost můstkově vázaného fosforitanového aniontu. Malé snížení hodnoty magnetického momentu proti fosforitanům nikelnatým a kobaltnatým s jiným poměrem kovu k fosforu [12] je tedy třeba přičítat deformaci ligandového pole.

*Děkujeme prof. RNDr. PhMr. S. Škramovskému, DrSc., za zájem, se kterým sledoval naši práci.*

## МАГНИТНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТРЕХНИКЕЛЕВОГО И ТРЕХКОБАЛЬТОВОГО ДИГИДРОТЕТРАОРТОФОСФИТА

M. Эберт, Й. Эйселтова, М. Когутова

Кафедра неорганической химии Естественного факультета Карлова Университета,  
Прага

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,  
Братислава

Была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости у трехникелевого дигидротetraортофосфита  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и у трехкобальтового дигидротetraортофосфита  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  для получения информации о характере координационной сферы в этих соединениях. Измерения проводились при температурах 78, 201, 273 и 293 °К. Измеренные магнитные моменты (при комнатной температуре 3,27 В. М. у никелевого соединения и 4,84 В. М. у кобальтового соединения) и температурная зависимость магнитной восприимчивости показывают, что оба вещества относятся к парамагнетикам и что в изучаемом температурном диапазоне антиферромагнетизм у них не появляется (табл. 2, 3). Из зависимости молярной магнитной восприимчивости от температуры (рис. 1) вычислены для обоих веществ константы по Вайссу: +6 °К для  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и +29 °К для  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

*Перевел М. Федоренко*

## MAGNETISCHES VERHALTEN DES TRINICKEL(II)-DIHYDROTETRAORTHOPHOSPHITS UND DES TRIKOBALT(II)-DIHYDROTETRAORTHOPHOSPHITS

M. Ebert, J. Eyseltoová, M. Kohútová

Lehrstuhl für anorganische Chemie  
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karlsuniversität,  
Prag

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität beim Trinickel(II)-dihydrotetraorthosphosphit  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  und beim Trikobalt(II)-dihydrotetraorthosphosphit  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  gemessen, u. zw. mit dem Ziel, Informationen über den Charakter der Koordinationssphäre in diesen Verbindungen zu erhalten. Diese Messungen wurden bei Temperaturen von 78, 201, 273 und 293 °К.

ausgeführt. Die gemessenen magnetischen Momente (bei Laboratoriumstemperatur 3,27 B. M. bei der Nickel(II)-Verbindung und 4,84 B. M. bei der Kobalt(II)-Verbindung) und die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität geben zu erkennen, daß beide Stoffe unter die Paramagnetika gehören und daß bei diesen Verbindungen in dem diesem Studium unterworfenen Temperaturintervall kein Antiferromagnetismus zum Ausdruck gelangt (Tab. 2, 3). Aus der Abhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur (Abb. 1) wurden für diese beiden Stoffe die Weißschen Konstanten berechnet: +6 °K für  $\text{Ni}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  und +29 °K für  $\text{Co}_3\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

Übersetzt von K. Ullrich

#### LITERATURA

1. Podlaha J., Ebert M., *Ž. neorg. chim.* **7**, 2185 (1962).
2. Podlaha J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1541 (1963).
3. Podlaha J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 1128 (1964).
4. Šilha J., Podlaha J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **32**, 3275 (1967).
5. Ebert M., Eysseltoová J., *Z. Chem.* **7**, 358 (1967).
6. Ebert M., Eysseltoová J., *Z. Chem.* **8**, 69 (1968).
7. Tomíček O., *Kvantitativní analýsa*. Státní zdravotnické nakladatelství, Praha 1963.
8. Vilím F., *Českoslov. čas. fys.* **5**, 416 (1965).
9. Selwood P. W., *Magnetochemistry*, 78. Interscience Publishers, New York 1956.
10. Figgis B. N., Lewis J. v knize *Modern Coordination Chemistry*, 400. Interscience Publishers, New York 1960.
11. Figgis B. N., Lewis J. v knize *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 6, 37. Interscience Publishers, New York 1964.
12. Ebert M., Eysseltoová J., *Collection Czech. Chem. Commun.* (v tisku).

Do redakcie došlo 18. 7. 1968

*Adresa autorů:*

*Doc. RNDr. Miroslav Ebert, CSc., Jitka Eysseltoová, Katedra anorganické chemie PFUK, Praha 2, Albertov 2030.*

*Prom. chem. Mária Kohútová, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*