

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ,
В. А. БИДЗИЛЯ, Н. К. ДАВИДЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НИТРАТА ЛЮТЕЦИЯ В ВОДНО-АЦЕТОНОВОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ Я. М. Р.

Сольватация ионов ряда металлов в последние годы успешно изучается с помощью метода протонного магнитного резонанса ⁽¹⁻⁴⁾. Сольватация ионов лантанидов методом п.м.р. практически не изучена, главным образом, вследствие быстрого обмена, препятствующего разделению сигналов протонов свободных и координированных молекул растворителя. В работе ⁽⁵⁾ упоминается о разделении сигналов протонов свободных и связанных молекул воды в спектрах я.м.р. водно-ацетоновых растворов солей эрбия, однако, как указывают авторы, разделение сигналов было настолько мало, что по этим данным не удалось определить число гидратации эрбия.

Нами было найдено, что при охлаждении подкисленных (дымящей азотной кислотой) растворов гексагидрата нитрата лютеция, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в безводном ацетоне до температуры -80°C и ниже в спектре я.м.р. наблюдаются два раздельных сигнала протонов молекул воды: «свободной» и координированной ионом лютеция. Сигнал протонов координированных молекул воды (состояние В) сдвинут в сторону полей с меньшей напряженностью магнитного поля относительно сигнала «свободной» воды (состояние А). При повышении температуры эти сигналы уширяются и сближаются, и при температуре около -77° и выше наблюдается один общий сигнал, ширина которого уменьшается с повышением температуры, что указывает на наличие обмена между двумя типами молекул воды и на увеличение скорости обмена с повышением температуры.

Некоторые из полученных спектров приведены на рис. 1.

Эти данные были использованы нами для определения числа гидратации иона лютеция и скорости обмена.

Числа гидратации N определяли по методу ^(2, 3), используя для их вычисления формулу:

$$N = \bar{n}S_B / (S_A + S_B), \quad (1)$$

где $\bar{n} = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Lu}}$ — общее число молей воды в растворе на 1 моль металла; S_B и S_A — площади под сигналами связанной и свободной воды со-

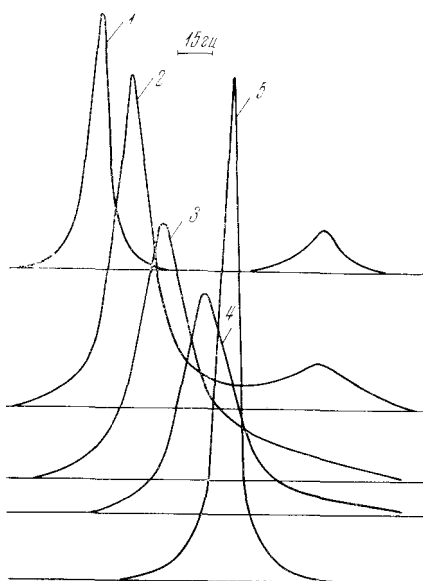


Рис. 1. Спектры протонного магнитного резонанса 0,25 M растворов $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводном ацетоне при -98° (1), -80° (2), -77° (3), -68° (4) и -48°C (5), $\delta = 6,8$ м.д.

ответственно. Результаты определения N приведены в табл. 1, из которых следует, что число гидратации иона лютеция равно 5 и не изменяется при изменении концентрации соли.

Как показали измерения, химический сдвиг сигналов протонов ацетона не изменяется при добавлении кристаллогидрата нитрата лютеция и, следовательно, ацетон в присутствии воды не сольватирует ион лютеция. Предпочтительная сольватация ионов металлов молекулами воды в водно-ацетоновых растворах отмечается также в работах ^(4, 5). Измерение электропроводности раствора $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводном ацетоне ($\kappa = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для 0,01 M раствора) показало, что нитрат лютеция в таком растворе не диссоциирует на ионы.

Таблица 1

Определение числа гидратации иона лютеция (при -90°C)

Концентрация $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мол/л	S_B	S_A	N
0,25	43	9	4,96
0,17	100	17	5,12
0,13	13	3	4,90
0,10	65	10	5,20
0,08	86	15	5,10

Среднее $-5,1 \pm 0,1$

Сопоставляя эти данные, мы пришли к заключению, что внутренняя координационная сфера комплекса лютеция в исследуемом растворе состоит из 5 молекул воды и 3 нитратных анионов, а координационное число иона лютеция равно 8 (если нитратный анион монодентатен) или более (если нитратный анион бидентатный или выполняет мостиковую функцию).

Из рис. 1 видно, что в интервале температур от -98 до -80° разделение сигналов протонов свободной и связанной воды (более 100 гц) превышает их собственную ширину (менее 30 гц) и для определения среднего времени жизни молекул воды в состояниях А и В можно воспользоваться приближением «медленного обмена» ⁽⁷⁾;

$$1/\tau = \pi(\Delta\nu - \Delta\nu_0), \quad (2)$$

где τ — среднее время жизни молекул воды (в сек) в состояниях А или В; $\Delta\nu$ и $\Delta\nu_0$ — ширина сигнала протонов воды на полувысоте в условиях обмена и в отсутствие обмена соответственно (в гц).

Величины $\Delta\nu_A$ и $\Delta\nu_B$ определяли прямым измерением ширины сигналов на полувысоте с точностью $\pm 0,5$ мм, что соответствует 0,75 гц. Значение

Таблица 2

Исходные данные и расчет значения $\Delta\nu_B$

Т-ра, $^\circ\text{C}$	$\Delta\nu_A$, гц	τ_A , сек	S_A	S_B	$\Delta\nu_B$, гц	$\Delta\nu_{B_0}$, гц
-98	24	0,0236	13,6	52,5	12,75	9,25
-94	26	0,0212	14,7	78,3	14,25	11,43

Среднее 10,4

$\Delta\nu_{A_0}$ — ширину сигнала протонов свободной воды мы получили, записав спектр 1,5 M раствора воды в ацетоне ($\Delta\nu_{A_0} = 1,5$ гц) при температуре -89° . Величина $\Delta\nu_{B_0}$ была принята нами равной среднему значению $\Delta\nu_{B_0}$, вычисленному по формуле

$$P_A/(\tau_A P_B) = \pi(\Delta\nu_B - \Delta\nu_{B_0}), \quad (3)$$

(где P_A и P_B — заселенности, равные соответственно $S_A/(S_A + S_B)$ и $S_B/(S_A + S_B)$) из экспериментальных данных для -94 и -98° , так как расстояние между сигналами свободной и связанной воды в этих спектрах было одинаковым. Результаты вычисления $\Delta\nu_{B_0}$ приведены в табл. 2.

При температурах выше -77° расчет скоростей обмена проводили по формуле (4), выведенной (8) для условий быстрого обмена:

$$1/T_2 = P_A T_{2A}^{-1} + P_B T_{2B}^{-1} P_A^2 P_B^2 (\Delta\omega_{AB})^2 (\tau_A + \tau_B), \quad (4)$$

где T_{2A} и T_{2B} — время поперечной релаксации протона в состояниях А и В, соответственно; $1/T_2 = \pi\Delta\nu_{\text{экссп}}$; $\Delta\nu_{\text{экссп}}$ — экспериментально наблюдаемая ширина сигнала, гц; $\omega_{AB} = 2\pi\Delta\delta_{AB}$; $\Delta\delta_{AB}$ — расстояние между сигналами свободной и связанной воды (в гц) в отсутствие обмена. Так как расстояние между сигналами свободной и связанной воды при -98 и -94° оставалось неизменным, мы приняли его за $\Delta\delta_{AB}$ в отсутствие обмена, $\Delta\delta_{AB} = 135$ гц.

Подставляя эти значения в формулу (4) и сделав замену $\tau_A + \tau_B = \tau_B(1 + P_A/P_B)$, получаем для $1/\tau_B$ следующее выражение:

$$1/\tau_B = 4\pi P_A^2 P_B (\Delta\delta_{AB})^2 / (\Delta\nu_{\text{экссп}} - P_A \Delta\nu_{A_0} - P_B \Delta\nu_{B_0}). \quad (5)$$

Исходные данные и результаты расчета скоростей обмена приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Рассчитанная из этих данных по методу наименьших квадратов энергия активации реакции обмена равна $10,4 \pm 0,7$ ккал/моль, предэкспоненциальный множитель $P = 4,9 \cdot 10^{13}$.

Энтропия активации, вычисленная по формуле

$$\Delta S^{\ddagger} = 4,57 (\lg P - \lg T - 10,32), \quad (6)$$

где P — предэкспоненциальный множитель, T — абсолютная температура, найдена равной 4,9 э.е.

Полученную величину энтропии активации и всю совокупность приведенных данных можно объяснить, если предположить, что в изученных

Таблица 3

Исходные данные и расчет скоростей обмена координированных и «свободных» молекул воды в растворе (0,25 M) $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводном ацетоне

Т-ра, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\nu_B$, гц	$1/\tau_B$, сек $^{-1}$	$\tau_B \cdot 10^3$, сек	Т-ра, $^{\circ}\text{C}$	$\Delta\nu_B$, гц	$1/\tau_B$, сек $^{-1}$	$\tau_B \cdot 10^3$, сек
По приближению «медленного обмена»				По приближению «быстрого обмена»			
-98	12,75	7,57	132	-68	30,0	324	3,5
-94	14,25	12,28	81,5	-62	18,0	833	1,2
-86	21,0	33,4	29,9	-59	15,8	1183	0,85
-80	26,3	47,6	21,0	-48	10,5	6230	0,16
-77	30,0	61,9	61,6				

условиях существует гидрат нитрата лютетия, содержащий два типа молекул воды, сравнительно медленно обменивающихся друг с другом, и что эта реакция протекает по механизму «взаимного обмена» (9). Это предположение проверяется. Косвенным подтверждением такого объяснения приведенных данных может служить тот факт, что добавление малейших количеств воды к раствору $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводном ацетоне приводит к слиянию сигналов протонов и появлению одного общего сигнала протонов воды в спектре п.м.р.

Методика исследования. Рабочие растворы готовили растворением навесок кристаллогидрата нитрата лютетия в безводном ацетоне

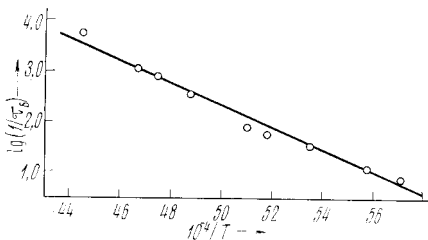


Рис. 2. Зависимость константы скорости обмена двух типов молекул воды в растворе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводном ацетоне от температуры

с последующим подкислением растворов дымящей азотной кислотой до исчезновения мутн. Ацетон обезвоживали высушиванием над поташем с последующей фракционированной перегонкой. Концентрацию лютеция в растворах определяли трилонометрическим титрованием с индикатором ксиленоловым оранжевым.

Спектры п.м.р. записывали на спектрометре JNM-C-60HL с рабочей частотой 60 Мгц. Изменение площадей под сигналами производили с помощью интегрирующего устройства. Химические сдвиги определены по отношению к гексаметилдисилоксану, который использовался в качестве внутреннего стандарта.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР
Киев

Поступило
16 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. F. Hinton, E. E. Amis, Chem. Rev. **67**, 367 (1967). ² J. H. Swinehart, H. J. Taube, J. Chem. Phys., **37**, 1579 (1962). ³ Z. Luz, S. Meiboom, J. Chem. Phys., **40**, 1058, 1064 (1964). ⁴ A. Fratiello, R. E. Lee, R. E. Schuster, Inorg. Chem., **9**, 391 (1970). ⁵ S. Nakamura, S. Meiboom, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1765 (1967). ⁶ A. Fratiello, R. E. Lee et al., J. Chem. Phys., **47**, 4951 (1967). ⁷ Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, 1962, стр. 270. ⁸ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия высокого разрешения, **1**, М., 1968, стр. 460. ⁹ К. Лэнгфорд, Г. Грей, Процессы замещения лигандов, М., 1969, стр. 23.