Доклады Академии наук СССР
1972. Том 206, № 2

УДК 535.343 + 532.74

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. С. ПЕРЕЛЫГИН, М. А. КЛИМЧУК

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ И КОНСТАНТ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ НАТРИЯ, ЛИТИЯ И МАГНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 20 III 1972)

Важнейшими структурными элементами неводных растворов электролитов являются координационные числа сольватации и константы ассоциации ионов. Их прямое экспериментальное определение представляет большой интерес для теории растворов электролитов.

Целью настоящей работы является определение координационных чисел сольватации (n) катионов Na^+, Li^+ и Mg^{2+}, а также констант ассоциации (K_{ac}) ионов в растворах соответствующих перхлоратов в ацетонитриле путем использования найденных ранее проявлений в и.-к. спектре ацетонитрила его координации к катиону ([1]), а в и.-к. спектре перхлорат-аниона — ассоциации ионов ([2]).

Спектры снимались на спектрофотометре УР-20. В области 2100—2400 $см^{-1}$ использовалась призма LiF, а в области 900—1200 $см^{-1}$ — NaCl. Ацетонитрил и соли тщательно обезвоживались.

Катионы Na^+, Li^+ и Mg^{2+} сольватируются молекулами ацетонитрила. Об этом свидетельствуют смещения в спектрах растворов полосы поглощения валентных колебаний группы $C\equiv N$ молекул ацетонитрила (ν 2254 $см^{-1}$) в сторону больших частот по сравнению с ее положением в спектре чистого растворителя (рис. 1), рост интенсивностей смещенных полос с ростом концентрации солей в растворах, увеличение величин смещений с возрастанием координирующей способности катионов и их независимость от аниона растворенной соли ([2, 3]). Положение полос поглощения молекул ацетонитрила, не вошедших в первую координационную сферу катиона, ничем не отличается от положения соответствующих полос чистого растворителя. Влияние катиона на эти молекулы невелико; их состояние в растворе мало отличается от состояния в чистом растворителе.

Присутствие в растворах перхлорат-аниона никак не проявляется (в отличие, например, от иодат-иона) на полосах поглощения молекул растворителя ([1]). Очевидно, в ацетонитриле он не сольватирован. Его взаимодействие с молекулами ацетонитрила по своей величине, по-видимому, не превышает величины взаимодействия молекул ацетонитрила между собой.

Значения оптических плотностей в максимумах поглощения смещенных полос $D_{\text{смещ}}^{C\equiv N}$ являются мерой числа молекул ацетонитрила, входящих в состав сольватных оболочек катионов:

$$D_{\text{смещ}}^{C\equiv N} = \varepsilon_{\text{смещ}}^{C\equiv N} n C_к d, \qquad (1)$$

где $\varepsilon_{\text{смещ}}^{C\equiv N}$ — молярный коэффициент поглощения, $C_к$ — мольная концентрация катионов в растворе, d — толщина кюветы.

Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения валентных колебаний группы $C\equiv N$ в чистом растворителе ($D_0^{C\equiv N}$) пропорциональна числу молей ацетонитрила (N_0) в единице объема:

$$D_0^{C\equiv N}(\text{в растворителе}) = \varepsilon_0^{C\equiv N} N_0 d, \qquad (2)$$

где $\varepsilon_0^{C\equiv N}$ — молярный коэффициент поглощения полосы чистого ацетонитрила.

В растворах значения $D_0^{C\equiv N}$ пропорциональны числу молекул растворителя, не вошедших в первые координационные сферы катионов:

$$D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворе)} = \varepsilon_0^{C\equiv N}(N_0 - nC_к)\,d. \qquad (3)$$

Вычитая (3) из (2), имеем:

$$D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворителе)} - D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворе)} = \varepsilon_0^{C\equiv N} nC_к d. \qquad (4)$$

Поделив выражение (4) на (2), получим:

$$1 - \frac{D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворе)}}{D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворителе)}} = \frac{C_к}{N_0} n. \qquad (5)$$

Значения $\varepsilon_0^{C\equiv N}$ и $\varepsilon_{смещ}^{C\equiv N}$ в общем случае не равны между собой, ибо координация к катиону, изменяя распределение электронной плотности на связи C≡N ([4, 5]), меняет и значение соответствующего коэффициента поглощения. Связь между ними можно найти, поделив выражение (1) на (4):

$$\frac{D_{смещ}^{C\equiv N}}{D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворителе)} - D_0^{C\equiv N}\text{ (в растворе)}} = \frac{\varepsilon_{смещ}^{C\equiv N}}{\varepsilon_0^{C\equiv N}}. \qquad (6)$$

Определение же коэффициента $\varepsilon_0^{C\equiv N}$ по формуле (2) не представляет затруднений.

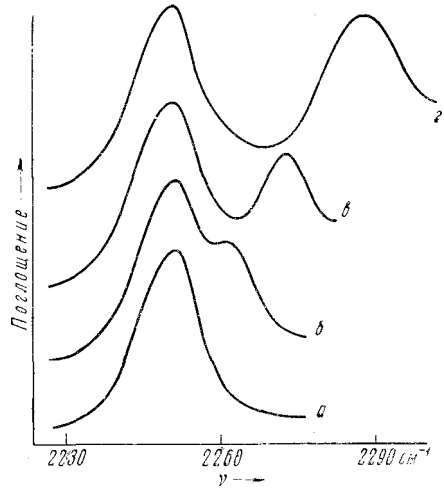

Рис. 1. Спектр поглощения валентных колебаний группы C ≡ N ацетонитрила (*а*) и изменения в нем при растворении $NaClO_4$ (*б*), $LiClO_4$ (*в*) и $Mg(ClO_4)_2$ (*г*). Концентрация солей 0,8 мол/л

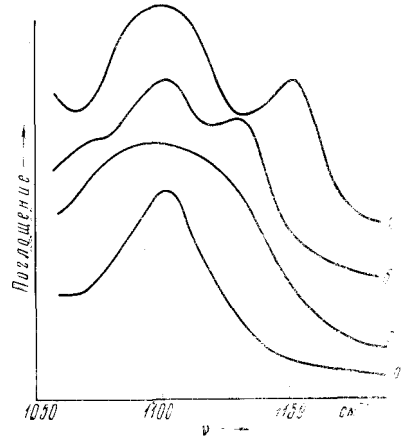

Рис. 2. Спектр поглощения валентных колебаний перхлорат-аниона в растворах $NaClO_4$ (*а* и *б*), $LiClO_4$ (*в*) и $Mg(ClO_4)_2$ (*г*) в ацетонитриле. Концентрации солей: *а* — 0,09, *б* — *г* — 0,7 мол/л

Выражения (1) и (5) в принципе пригодны для определения значений n (при предположении о их независимости от концентрации соли в растворе). Для их определения мы воспользовались проявлениями ассоциации ионов в и.-к. спектре ClO_4^-.

Как показано нами в ([2]), ассоциация ионов в концентрированных растворах перхлоратов в ацетонитриле, нарушая тетраэдрическую симметрию свободного аниона, приводит к снятию вырождения его валентного коле-

бания $\nu_3(F_2)$. В результате сравнительно узкая одиночная полоса (ν 1102 см$^{-1}$), наблюдаемая в разбавленных растворах, расщепляется на три компоненты. Величина расщепления тем больше, чем больше координирующая способность катиона соответствующей соли (рис. 2). Оптические плотности в максимумах длинноволновых составляющих расщепленных полос (соответственно 1119; 1132 и 1154 см$^{-1}$) могут служить мерой концентрации ионных пар ($C_{\text{пар}}$) в растворе:

$$D^{ClO_4^-}_{\text{расщ}} = \varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}} C_{\text{пар}} d. \qquad (7)$$

Значения молярных коэффициентов поглощения $\varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}}$ различны для различных пар и могут быть определены из следующих соображений. С учетом выражений (1) и (7) и равенства исходной концентрации соли в растворе (C_0) суммарной концентрации катионов и ионных пар можно записать

$$C_0 = D^{C\equiv N}_{\text{смещ}}/\varepsilon^{C\equiv N}_{\text{смещ}} nd + D^{ClO_4^-}_{\text{расщ}}/\varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}} d. \qquad (8)$$

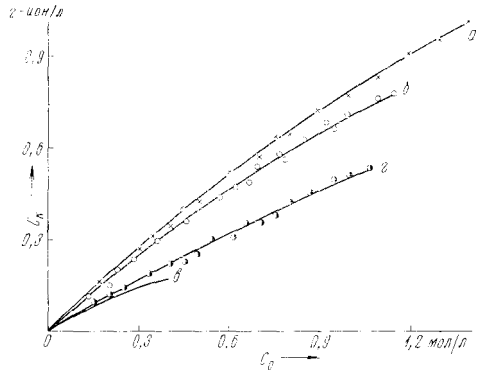

Рис. 3. Зависимости значений $C_к$, вычисленных по формуле (1) (точки) и по разности $C_0 - C_{\text{пар}}$ (кривые), от исходных концентраций $NaClO_4$ (*а*), $LiClO_4$ (*б*) и $Mg(ClO_4)_2$ (*в* и *г*) в ацетонитриле

Представляется вполне правомочным допустить, что при малых и близких по значению концентрациях солей в растворах координационные числа сольватации ионов не зависят от концентрации раствора. Тогда, записав для двух таких концентраций (C_{01} и C_{02}) формулы (8) и поделив их друг на друга, получим выражение для определения $\varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}}$:

$$\varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}} = \frac{D^{C\equiv N}_{\text{смещ}} D^{ClO_4^-}_{2\,\text{расщ}} - D^{C\equiv N}_{2\text{смещ}} D^{ClO_4^-}_{1\,\text{расщ}}}{(D^{C\equiv N}_{1\,\text{смещ}} C_{02} - D^{C\equiv N}_{2\,\text{смещ}} C_{01})\, d}, \qquad (9)$$

если же взять их разность, то получим формулу для определения

$$n = \frac{(D^{C\equiv N}_{2\,\text{смещ}} - D^{C\equiv N}_{1\,\text{смещ}})\, \varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}}}{[(C_{02} - C_{01})\, \varepsilon^{ClO_4^-}_{\text{расщ}} d - (D^{ClO_4^-}_{2\,\text{расщ}} - D^{ClO_4^-}_{1\,\text{расщ}})]\, \varepsilon^{C\equiv N}_{\text{смещ}}}. \qquad (10)$$

Они оказались равными: Na^+ 4, Li^+ 4, Mg^{2+} 6.

При предположении, что во всех исследуемых растворах образуются ионные пары только состава 1 : 1, строя зависимости значений $C_{\text{пар}}$, определенных по формуле (7), от квадрата значений $C_к$, найденных по разности C_0 и $C_{\text{пар}}$, можно найти значения констант ассоциации ионов:

$$K_{\text{ас}} = [C_{\text{пар}}] / [C_к]^2. \qquad (11)$$

Для растворов $NaClO_4$ и $LiClO_4$ они соответственно равны 0,36 и 0,70 мол$^{-1}$. Для растворов $Mg(ClO_4)_2$ линейность зависимости (11) наблюдается лишь при концентрациях, не превышающих 0,43 мол/л. Константа ассоциации для этого концентрационного интервала равна 7,2 мол$^{-1}$. Отклонение от линейности при больших концентрациях свидетельствует об образования ассоциатов катиона магния с двумя анионами.

С учетом приведенных выше координационных чисел сольватации катионов значения $C_к$ могут быть найдены и по формуле (1). Их зависимости от исходных концентраций солей в растворах показаны на рис. 3.

Для растворов $NaClO_4$ и $LiClO_4$ они совпадают с зависимостями, найденны ми по разностям C_0 и $C_{пар}$, что свидетельствует, с одной стороны, о незави симости координационных чисел сольватации катионов от концентраци солей в растворах во всем исследуемом концентрационном интервале, а с другой — о несольватируемости ионных пар. Для растворов же $Mg(ClO_4)$ они совпадают лишь при концентрациях, не превышающих 0,1 мол/л. При больших концентрациях зависимость, полученная по формуле (1), идет ниже зависимости, полученной по разности $C_0 - C_{пар}$. Это различие исче зает, если предположить, что ионные пары $MgClO_4^+$ сольватированы одной молекулой растворителя.

Знание $C_к$ позволяет использовать для определения n и формулу (5) Результаты вычислений совпадают с результатами, получаемыми при использовании формулы (10).

Уфимский авиационный институт
им. С. Орджоникидзе

Поступило
12 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. С. Перелыгин, Оптика и спектроскопия, **13**, № 3, 360 (1962). [2] И. С Перелыгин, М. А. Климчук, Журн. прикл. спектроскоп., **16**, № 1, 160 (1972) [3] И. С. Поминов, В. И. Сержантова, там же, **12**, № 6, 1071 (1970). [4] J. Sadlej, Z. Kecki, Roczniki chemii, **43**, 2131 (1969). [5] Z. Kecki, J. Wojtczak Roczniki chemii, **44**, 847 (1970).