

Член-корреспондент АН СССР Ю. А. БУСЛАЕВ, В. П. ТАРАСОВ,
М. Н. БУСЛАЕВА, С. П. ПЕТРОСЯНЦ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ Я.М.Р. НА ЯДРАХ КАТИОНОВ

В водных растворах солей галлия и индия катион окружен шестью молекулами воды. Константа скорости обмена молекул воды по Эйгену ⁽¹⁾ для $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^+$ составляет $\sim 10^4 \text{ сек}^{-1}$, а в случае $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ — $\sim 10^3 \text{ сек}^{-1}$. В водных растворах аквакатионы подвергаются гидролизу. Константы гидролиза равны $\sim 10^{-3}$ и 10^{-4} для галлия и индия соответственно ⁽²⁾.

В концентрированных растворах галогеноводородных кислот $\text{Ga}(\text{III})$ и $\text{In}(\text{III})$ склонны к образованию комплексных анионов с координационным числом 4. Методом Раман-спектроскопии было установлено, что в растворе, содержащем 1,5 М GaCl_3 и 6,3 М HCl , существует ион GaCl_4^- в виде правильного тетраэдра ⁽³⁾. Индий не переходит в заметных количествах в форму InCl_4^- ни в растворах, насыщенных HCl , ни в 6 М растворе HBr . Однако в 4 М HJ доминирующим видом является InJ_4^- ⁽⁴⁾. Образование $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, GaCl_4^- , GaBr_4^- и GaJ_4^- было подтверждено методом я.м.р. на ядрах галлия ^(5, 6). Скандий (III), имеющий ионный радиус 0,83 Å — средний между ионным радиусом галлия (III) — 0,62 Å и индия (III) — 0,92 Å ⁽⁷⁾, как первый член 3d ряда переходных элементов заметно отличается по своему химическому поведению от галлия и индия. В водных растворах $\text{Sc}(\text{III})$, по-видимому, присутствует в виде гексааквакатиона, константа гидролиза которого равна $\sim 10^{-5}$ ⁽²⁾.

Наиболее устойчивы комплексы скандия с кислородсодержащими лигандами, однако в литературе есть указания на образование хлорокомплексов ScCl_2^+ , ScCl_4^- и др. ⁽⁸⁾. Подобно $\text{Ti}(\text{III})$, $\text{V}(\text{III})$ и $\text{Cr}(\text{III})$, для скандия (III) известен ряд солей состава M_3ScF_6 ($\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ и Cs^+ , а $\Gamma = \text{Cl}^-$, Br^-), в которых атом скандия имеет, вероятно, октаэдрическое окружение ⁽⁸⁾. Исследование водно-ацетоновых растворов $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ методом п.м.р. показало, что $\text{Sc}(\text{III})$ связан с 3,9 и с 5,1 молекулами воды соответственно ^(9, 10). Различия в степени гидратации вызваны преобладающим образованием контактных ионных пар в растворах нитрата скандия.

Настоящая работа посвящена изучению комплексобразования в водных растворах элементов третьей группы на ядрах — Sc^{45} , $\text{Ga}^{69, 71}$, $\text{In}^{113, 115}$ — в зависимости от концентрации растворенной соли и природы аниона (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^-). Спектры я.м.р. указанных изотопов записывались при $25 \pm 2^\circ$ на частоте 6 Мгц с использованием фазового детектирования. Частота модуляции 15 гц, амплитуды модуляции от 0,05 до 1,5 гс (в зависимости от ширины линии). Регистрировалась производная сигнала дисперсии. Интенсивность сигналов для растворов хлорида галлия определялась с помощью планиметра. Соли синтезировались по стандартным методикам. Концентрации приведены в молях соли на 1000 г H_2O (m).

Исследования скорости магнитной релаксации T_2^{-1} квадрупольных ядер в водных растворах показали ^(11, 12), что T_2^{-1} существенно зависит от того, за счет какого вида взаимодействия — ион-ионного или ион-дипольного создается градиент электрического поля на резонирующем ядре. В случае ионной релаксации $T_2^{-1} \sim m^2$, а в случае дипольной $T_2^{-1} \sim m$.

На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости ширины линии резонанса Sc^{45} и In^{115} в изученных растворах. Из рис. 1 видно, что в диапазоне концентраций 0,5–6,8 *m* захватываются обе области релаксации — ионная и дипольная, т. е. в концентрированных растворах градиент поля увеличивается за счет образования ионных пар. Для растворов солей индия при концентрациях выше 1,8 *m* сигналы не наблюдались. С уменьшением

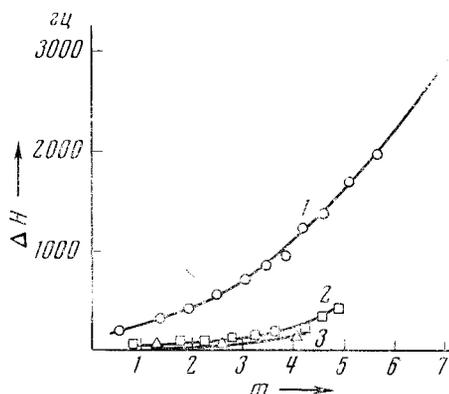


Рис. 1. Зависимость ширины линии ΔH резонанса ядер Sc^{45} от концентрации соли *m*: 1 — $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, 2 — ScCl_3 , 3 — $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$

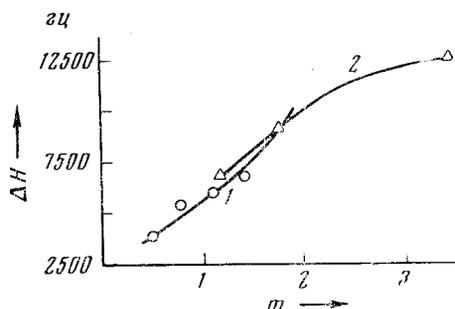


Рис. 2. Зависимость ширины линии ΔH резонанса ядер In^{115} от концентрации соли *m*: 1 — $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 2 — $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$

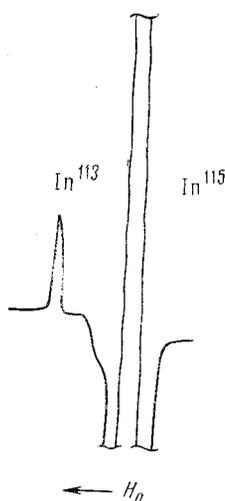


Рис. 3. Спектр я.м.р. кислого водного раствора $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$

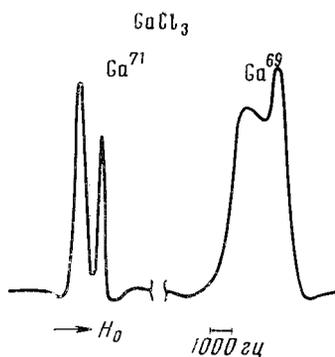
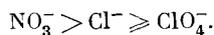


Рис. 4. Спектр я.м.р. $\text{Ga}^{69,71}$ водного раствора GaCl_3 (концентрация соли 5,82 *m*)

концентрации электролита сигнал регистрируется, однако ширина его весьма велика (12,5 кгц). Значительная ширина линии для растворов нитрата индия связана с образованием ионных пар $[\text{In}(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$. Для растворов перхлората индия большую ширину линии можно объяснить тем, что наряду с образованием ионных пар в результате гидролиза идет комплексообразование $[\text{In}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{(3-n)+}$. Поэтому для кислого раствора $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ линия сужается до ~2000 гц. При этом наблюдается сигнал от второго изотопа In^{113} в более сильном поле (рис. 3).

Ширины линий Sc^{45} значительно уже, чем для In^{115} в соответствующих растворах. Для нитрата скандия ширина линии при всех концентрациях

больше, чем для хлорида и перхлората (рис. 1), что соответствует следующему ряду комплексообразующей способности анионов:



Из экстраполированных к бесконечному разбавлению значений ширины линий Sc^{45} (40 гц) и Ga^{69} (170 гц) для перхлоратных растворов был оценен квадрупольный момент ядра скандия $Q_{\text{Sc}} \approx 0,35 \cdot 10^{-24}$ см². В спектрах я.м.р. $\text{Ga}^{69, 71}$ в водном растворе хлорида галлия концентрации 5,82 *m* без добавления HCl наблюдались две линии с химическим сдвигом между ними, равным 1200 гц (рис. 4). Одна линия в более сильном поле принадлежит $\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, а другая — GaCl_4^- , что согласуется с данными работы (5, 6). Оценка интенсивности сигналов по площадям позволяет представить равновесие в растворе в виде следующей схемы:



Координация галлия в анионе равна четырем, в катионе — шести.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Eigen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 67, № 8, 753 (1963). ² I. Hunt, Metal ions in aqueous solution, N.Y., 1963, p. 50. ³ L. Woodward, N. Nord, J. Chem. Soc. (London), 1956, № 10, 3721. ⁴ P. Dobud, H. Lee, D. Tuck, Inorg. Chem., 9, № 9, 1990 (1970). ⁵ I. Akitt, N. Greenwood, A. Storr, J. Chem. Soc., 1965, № 8, 4410. ⁶ A. Fratiello, R. Lee, R. Schuster, Inorg. Chem., 9, № 1, 82 (1970). ⁷ Г. Б. Бокни, Кристаллохимия, М., 1960, стр. 164. ⁸ G. A. Melson, R. W. Stotz, Coord. Chem. Rev., 7, 133 (1971). ⁹ A. Fratiello, V. Nishida et al., J. Chem. Phys., 50, № 8, 3624 (1969). ¹⁰ A. Fratiello, R. Lee, R. Schuster, Inorg. Chem., 9, № 2, 391 (1970). ¹¹ К. А. Валиев, ЖЭТФ, 37, 109 (1959). ¹² К. А. Валиев, ЖСХ, 5, 517 (1964).