

А. Ф. КАРИМОВА, Г. П. ВИШНЕВСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СПЕКТРЫ Э.П.Р. ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

В последние годы появился ряд теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию электронной парамагнитной релаксации в растворах, содержащих ионы в S -состоянии. Для скоростей релаксации были получены выражения как функции частоты и времени корреляции, причем в качестве возмущения рассматривалась анизотропная штарковская энергия спина, модулируемая тепловым движением жидкости (¹⁻⁷). Расчеты производились либо методом Кубо и Томиты, либо на основе релаксационной теории Редфилда. Во многих работах (^{3, 5, 7, 9}) релаксация считается происходящей по механизму Бломбергена — Моргана (⁸), т. е. вследствие тепловой деформации комплекса. Эта точка зрения основывается главным образом на мнении, что координация иона в S -состоянии молекулами растворителя должна быть строго октаэдрической, а также на том, что получаемые из эксперимента времена корреляции почти на порядок короче ожидаемых из теории Дебая для вращательного движения в жидкости. Однако такое представление о чисто кубической симметрии сольватного окружения S -ионов, на наш взгляд, недостаточно обосновано. Малость же корреляционных времен также не может служить решающим аргументом, так как теория Дебая строго справедлива, лишь когда вращающийся комплекс имеет сферическую форму и размеры его гораздо больше размеров молекул растворителя. Кроме того, время корреляции должно быть связано с дебаевским соотношением $\tau_c = \tau_D/n(n+1)$, где n — ранг спинового оператора, в данном случае равный 2 (⁹).

Если большой экспериментальный материал по растворам двухвалентного марганца (¹⁰) достаточно хорошо объясняется в рамках существующих релаксационных теорий, то малая изученность растворов трехвалентного железа, особенно водных, не дает еще возможности делать достаточно определенные выводы о релаксационных процессах в этом случае.

Измерение времен релаксации в растворах солей Fe^{3+} методом нерезонансного поглощения проводилось нами на установке, работающей в таком диапазоне частот (от 2 до 80 МГц), что могли быть измерены времена T_1 не короче 10^{-9} сек. Казалось бы, что для аквакомплексов железа, имеющих по данным (⁵) $T_1 \approx 1 \cdot 10^{-10}$ сек., в используемом диапазоне частот не должно наблюдаться нерезонансное поглощение. Однако в концентрированных водных растворах нитрата и сульфата железа * ($C=2,6$ мол/л и $1,3$ мол/л) небольшое, но вполне измеримое поглощение было нами обнаружено, причем оно оказалось гораздо сильнее в растворах сульфата железа. Произведенная при $H_0=3300$ э оценка времени T_1 для раствора нитрата железа дает величину $3,2 \cdot 10^{-9}$, а для сульфата железа $T_1=4 \cdot 10^{-9}$ и $T_2=1,6 \cdot 10^{-9}$ сек. Несоответствие между концентрацией Fe^{3+} в исследуемых растворах и интенсивностью нерезонансного поглощения позволяет предположить, что это поглощение обязано только части всех аквакомплексов железа, содержа-

* Проведенные контрольные опыты показали, что эффект поглощения принадлежит соединениям Fe^{3+} , а не обусловлен какими-либо парамагнитными примесями.

щихся в растворе (по грубой оценке это составляет от 5 до 10%). Близость значений T_1 и T_2 также свидетельствует о малой концентрации поглощающих комплексов. Довольно длинные времена релаксации говорят о том, что эти комплексы должны быть достаточно симметричными. Таким образом, сравнивая данные по э.п.р. (³, ⁵, ¹¹) и нерезонансному поглощению в водных растворах Fe^{3+} , можно предполагать, что в этих растворах одновременно находятся как сильно искаженные, так и гораздо более симметричные комплексы, причем в сульфитных растворах последних больше, чем в нитратных.

Спектры э.п.р. также обнаруживают разницу между растворами сульфата и нитрата железа. Так, при повышении концентрации сульфата железа от 0,5 до 1,3 мол/л, линия э.п.р. сужается до 700 э, тогда как в нитратных растворах ширина линии возрастает пропорционально концентрации Fe^{3+} . Это говорит о том, что в растворах сульфата железа возникают довольно значительные обменные взаимодействия. Однако они не настолько сильны, чтобы полностью «стереть» температурную зависимость ширины линий э.п.р. (рис. 1).

Точно так же, как растворы сульфата железа, вели себя нитратные растворы, когда в них вводился сульфат-ион (в виде диамагнитной соли). Линия сужалась до 700 э, когда соотношение количества ионов SO_4^{2-} к числу ионов Fe^{3+} достигало значения 1:2, дальнейшее увеличение концентрации SO_4^{2-} уже не изменяло ширины линии. Можно думать, что при наличии в растворе сульфат-ионов в нем образуются линейные ассоциаты, где обмен между электронными спинами ионов железа происходит через сульфатные мостики. Нерезонансное поглощение, которое, как мы предполагаем, не связано с обменом, для таких растворов заметно возрастает, и значения времени T_1 и T_2 в них такие же, как и для растворов чистого сульфата железа.

При повышении температуры от 0 до 50° время T_1 в растворах Fe^{3+} несколько возрастает, но наблюдаемая при этом независимость его от напряженности постоянного магнитного поля не позволяет объяснить указанную температурную зависимость так, как это было сделано, например, для растворов Mn^{2+} (¹⁰), где зависимость от H_0 имеет место. Существующие релаксационные теории допускают независимость времени T_1 от напряженности магнитного поля только при очень коротких временах релаксации. Тогда при формальном применении релаксационных формул (¹²) мы получаем в нашем случае значения $\Delta = 0,026 \cdot 10^{-12}$ см и $\tau_c = 2 \cdot 10^{-12}$ сек. ($t = 23^\circ \text{C}$). Отметим, что такие же значения Δ и τ_c были получены из анализа ширины линий э.п.р. для водных растворов симметричных фторидных комплексов железа, также не проявляющих зависимости ΔH от частоты (³). Однако времена релаксации, более короткие чем для эквакомплексов Mn^{2+} , физически объяснить не представляется возможным.

Нами были также сняты спектры э.п.р. быстрозамороженных водных растворов сульфата и нитрата железа разных концентраций. В качестве стеклообразователя применялись добавки глицерина и этиленгликоля (но

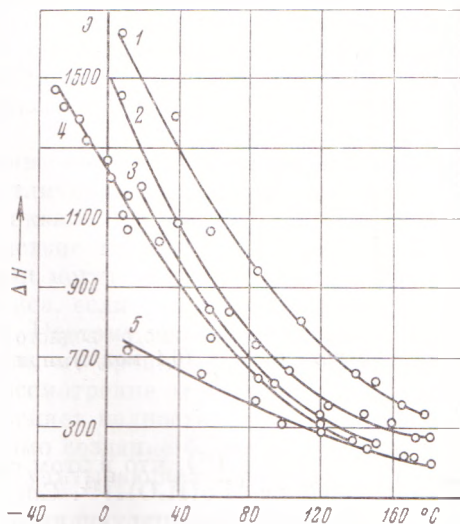


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линий э.п.р. для водных растворов нитрата (1-3), перхлората (4) и сульфата (5) железа. 1 - 2,6 мол/л; 2 - 1,5; 3 - 1; 4 - 0,01; 5 - 1,3 мол/л

более 20%). Мы можем ожидать, что при соблюдении соответствующих условий (¹³, ¹⁴) в замороженных растворах будет сохраняться равновесная концентрация продуктов, имевшая место в момент замораживания, и что

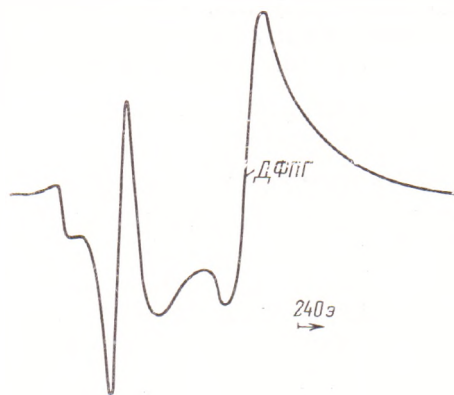


Рис. 2. Спектр замороженного водного раствора нитрата железа (0,1 мол/л) при $t = 180^\circ \text{C}$

симметрия ближайшего окружения парамагнитных ионов в основном будет такой же, как и для жидкого состояния. При малых концентрациях спектры э.п.р. сульфатных и нитратных растворов практически не отличаются друг от друга. Спектры же концентрированных растворов сульфата железа обнаруживают, как и спектры жидких растворов, обменное сужение. Кроме того, в спектре сульфатного раствора максимальной концентрации линия с $g \approx 4$ почти исчезает, тогда как в нитратном растворе она имеет заметную интенсивность.

Рассмотрим подробнее спектр слабоконцентрированного замороженного нитрата железа ($C = 0,1$ мол/л) (рис. 2). Можно считать, как и в работе (¹⁵), что в этом случае все ионы Fe^{3+} существуют в виде акваионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Спектр имеет сложный вид и состоит в основном из линий, центрирующихся вблизи $g \approx 2$ ($H_0 \approx 3300$ э) и $g \approx 4,3$ ($H_0 \approx 1500$ э). Для качественного описания спектра мы воспользовались результатами работы (¹⁶), где проведен расчет положения линий поглощения для разных величин D и $\lambda = E/D$. Поглощение в области 700 и 1500 э ожидается для ромбически искаженных комплексов с $\lambda = 1/3$ и $D \geq 0,2 \text{ см}^{-1}$. Большая ширина линии, соответствующей $g \approx 4,3$, указывает на то, что λ заметно отличается от $1/3$. Широкою же линию вблизи $g \approx 2$ в первом приближении можно объяснить пятью неразрешенными компонентами тонкой структуры, когда E и D относительно малы и лежат в интервале от 0 до $0,1 \text{ см}^{-1}$. Плохое разрешение этих компонент может быть частично вызвано уширением вследствие разброса констант тонкой структуры. Видимо, такой разброс вообще является характерным для водных растворов. В качестве примера можно указать на спектры замороженных водных растворов Cr^{3+} и Gd^{3+} (¹⁴, ¹³).

Таким образом, аквакомплексы железа, в отличие от аквакомплексов марганца, могут иметь самые различные искажения симметрии. Среди них находятся, видимо, и достаточно симметричные комплексы ($\Delta = 0,026 \text{ см}^{-1}$), которые и ответственны за нерезонансное поглощение. Величина Δ для аквакомплексов железа в растворе оценена в работе (³) из ширины линии э.п.р. и составляет $0,127 \text{ см}^{-1}$. Она в основном должна определяться преобладающими в растворе низкосимметричными комплексами. Можно отметить, что и в случае марганца имеется соответствие между величиной константы тонкого расщепления, определенной нами в (¹⁷) для замороженного водно-глицеринового раствора, и значением этой константы для жидкого раствора. Действительно, из анализа температурной зависимости времени спинрешеточной релаксации* мы получим для аквакомплекса Mn^{2+} в растворе величину $\Delta = 0,018 \text{ см}^{-1}$, сравнимую со значением этой величины для замороженного раствора. Вследствие различия зарядов ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} большее искажение симметрии аквакомплекса железа может быть связано с более сильным взаимодействием иона Fe^{3+} с водой. Вокруг такого иона, вследствие переноса заряда, будет образовываться прочная

Таким образом, аквакомплексы железа, в отличие от аквакомплексов марганца, могут иметь самые различные искажения симметрии. Среди них находятся, видимо, и достаточно симметричные комплексы ($\Delta = 0,026 \text{ см}^{-1}$), которые и ответственны за нерезонансное поглощение. Величина Δ для аквакомплексов железа в растворе оценена в работе (³) из ширины линии э.п.р. и составляет $0,127 \text{ см}^{-1}$. Она в основном должна определяться преобладающими в растворе низкосимметричными комплексами. Можно отметить, что и в случае марганца имеется соответствие между величиной константы тонкого расщепления, определенной нами в (¹⁷) для замороженного водно-глицеринового раствора, и значением этой константы для жидкого раствора. Действительно, из анализа температурной зависимости времени спинрешеточной релаксации* мы получим для аквакомплекса Mn^{2+} в растворе величину $\Delta = 0,018 \text{ см}^{-1}$, сравнимую со значением этой величины для замороженного раствора. Вследствие различия зарядов ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} большее искажение симметрии аквакомплекса железа может быть связано с более сильным взаимодействием иона Fe^{3+} с водой. Вокруг такого иона, вследствие переноса заряда, будет образовываться прочная

* Значения релаксационных времен взяты из работы (¹⁸).

многослойная гидратная оболочка, а при особо сильном взаимодействии около катиона образуется нечто вроде недозаряженного иона гидроксония (¹⁹). В результате симметрия ближайшего окружения такого иона должна заметно исказиться. В свою очередь, если связь катион — вода будет ослаблена, то это, по-видимому, должно привести к повышению симметрии аквакомплексов. В работе (¹⁹) показано, что наиболее прочными связями являются, как правило, связи в перхлоратных и нитратных растворах, а в сульфатных — наименее прочными. Это связано с тем, что из перечисленных анионов наибольшим гидратирующим действием обладает сульфат-ион, т. е. можно думать, что в сульфатных растворах будет существовать и большее количество симметричных аквакомплексов по сравнению с нитратными растворами.

Таким образом, нашими измерениями обнаружены комплексы с различной степенью искажения, причем, в отличие от авторов работ (³, ⁵, ⁷, ⁸), мы склонны считать, что большая часть аквакомплексов железа обладает статическим, а не приобретенным вследствие тепловой деформации искажением. Кроме того, времена корреляции могут быть порядка $1 \cdot 10^{-12}$ сек. и для вращательного движения комплекса, если учесть ранг спинового оператора (⁹) и фактор микротрения (²⁰). Поэтому кажется, что наши данные позволяют отдать предпочтение механизму вращательной модуляции тензора тонкого расщепления. Однако рассмотрение этого процесса не исключает многих противоречий и не объясняет полностью совокупности всего эксперимента. По-видимому, необходимо создание более общей теории парамагнитной релаксации в жидкостях, учитывающей одновременно различные виды движения.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Carington, G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.*, **8**, 125 (1964). ² Р. М. Юльметьев, К. А. Валиев, *Изв. высш. учебн. завед.*, № 4, 86 (1964). ³ H. Levanon, G. Stein, *J. Chem. Phys.*, **53**, 876 (1970). ⁴ A. Hudson, J. W. E. Lewis, *Mol. Phys.*, **66**, 1297 (1970). ⁵ M. Rubinstein, A. Baram, Z. Luz, *Mol. Phys.*, **20**, 67 (1971). ⁶ L. Burlamacchi, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1205 (1971). ⁷ G. H. Reed, J. S. Leigh, J. E. Pearson, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3311 (1971). ⁸ N. Bloembergen, L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **34**, 872 (1961). ⁹ W. B. Lewis, L. O. Morgan, *Transition Metal Chemistry*, **4**, N. Y., 1968. ¹⁰ С. А. Альтшулер, Б. М. Розырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, «Наука», 1972.* ¹¹ B. R. McGarvey, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1232 (1957). ¹² Г. П. Вишневская, И. С. Донская и др., *ДАН*, **202**, 1352 (1972). ¹³ T. Ross, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3919 (1965). ¹⁴ J. S. Leigh, G. H. Reed, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1202 (1971). ¹⁵ A. J. Nozik, M. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4141 (1968). ¹⁶ R. E. Dowsing, J. F. Gibson, *J. Chem. Phys.*, **50**, 294 (1969). ¹⁷ Г. П. Вишневская, Б. М. Розырев, А. Ф. Каримова, *ЖСХ*, **12**, 231 (1971). ¹⁸ Г. П. Вишневская, Б. М. Розырев, *ЖСХ*, **8**, 627 (1967). ¹⁹ В. А. Латышева, *ЖОХ*, **41**, 1889 (1971). ²⁰ A. Gierer, K. Wirtz, *Zs. Naturforsch.*, **8a**, 532 (1953).