

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. ЗАЙДЕЛЬ и В. РОТШТЕЙН

О СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА В СПИРТОВО-ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 3 II 1947)

Наличие сольватации ионов в растворе давно уже считается вполне доказанным. Однако не имеется никаких данных о свойствах сольватов, исключая некоторое количество довольно противоречивых определений энергии сольватации и числа молекул растворителя, окружающих ион⁽¹⁾. С. З. Рогинский пытался установить кинетику процесса сольватации^(2,3), однако более поздняя работа А. Е. Полещицкого⁽⁴⁾ не подтвердила полученных Рогинским результатов.

Целью данной работы являлось установить некоторые свойства сольватов неодима в спиртово-водных растворах по изменению спектра поглощения спиртового раствора $NdCl_3$, вызываемому прибавлением к раствору небольших количеств воды. Это явление было обнаружено в нашей лаборатории еще в 1937 г. Несколько позднее аналогичные наблюдения сделали С. Фрид и С. Вайсман⁽⁵⁾ на растворах азотнокислого европия. Но авторы не сделали из своих наблюдений выводов о сольватации иона европия.

Употреблявшийся для нашей работы спирт обезвоживался и очищался по методу Бьерума⁽⁶⁾. Его плотность при $12,0^\circ C$ равнялась 0,79555, что соответствует содержанию воды меньше 0,1%.

Хлористый неодим готовился нагреванием смеси Nd_2O_3 и NH_4Cl до 300° в вакууме. Избыток хлористого аммония удалялся отгонкой при некотором повышении температуры.

Спектр поглощения растворов хлористого неодима исследовался с помощью стеклянного спектрографа со средней дисперсией 23 Å/мм. Основные эксперименты были проделаны при охлаждении раствора до температуры примерно $-80^\circ C$, так как при этой температуре полосы поглощения неодима более резки, что облегчает наблюдения небольших изменений структуры полос.

Эксперименты, проделанные с растворами при комнатной температуре, а также с растворами, охлажденными ниже точки замерзания, показали, что спектры при этом меняются очень мало и наблюдается только обычное небольшое температурное смещение полос поглощения и расширение их при повышении температуры.

Исследование проводилось при различных концентрациях $NdCl_3$ в растворе и различных длинах поглощающего столба — от 1 до 12 см. После съемки спектра поглощения раствора в спирте к раствору добавлялось небольшое количество смеси спирта с водой так, чтобы количество добавленных каждый раз молекул воды было соизмеримо с количеством ионов неодима в растворе.

Оказалось, что спектры растворов, содержащих совсем небольшое количество воды (даже менее 1%), резко отличаются от спектров

чисто спиртовых растворов. Эти изменения состоят в том, что уже при двух молекулах воды на одну молекулу NdCl_3 появляются новые полосы поглощения, смещенные относительно полос поглощения в спиртовом растворе на несколько миллимикрон в сторону коротких волн. Структура этих новых полос отличается от структуры полос в спиртовом растворе большей резкостью и меньшим числом компонентов. При дальнейшем увеличении количества добавленной воды интенсивность этих новых полос возрастает, а „спиртовых“ уменьшается. Самым интересным является то, что уже при добавлении 6—8 молекул воды на одну молекулу хлористого неодима „спиртовые“

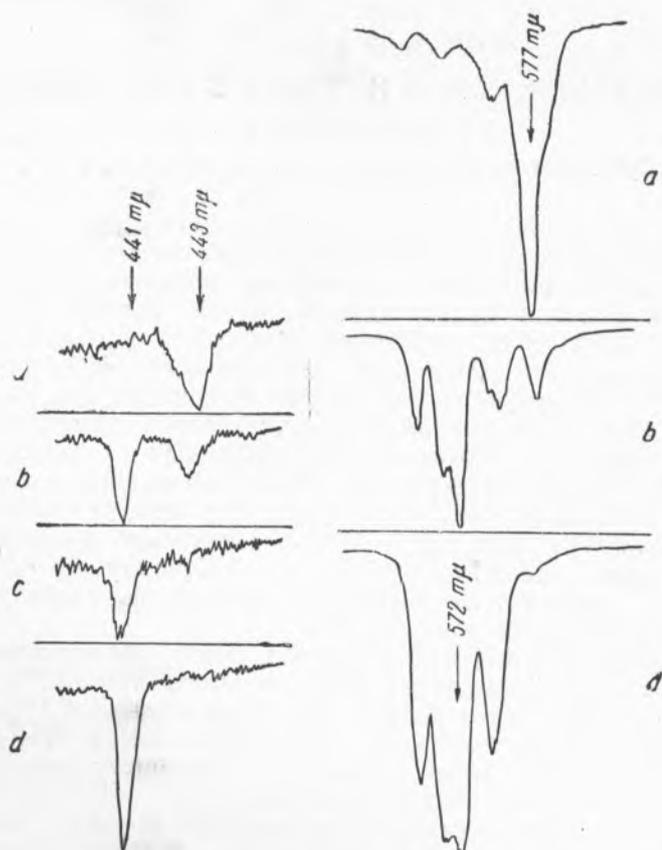


Рис. 1. Полосы поглощения неодима в спиртово-водных растворах: *a* — в абсолютном спирте, *b*, *c* и *d* — с добавкой, соответственно, 3, 5,5 и 10 молекул воды на одну молекулу NdCl_3 .

полосы полностью исчезают, а новые полосы практически не меняются при дальнейшем добавлении воды к раствору. Сравнение этих новых полос со спектром поглощения водного раствора NdCl_3 показало полную тождественность этих спектров (сравнение производилось при комнатной температуре).

Описанное выше явление не может быть объяснено резким изменением степени диссоциации или ассоциации хлористого неодима вследствие прибавления воды, ибо измерение молекулярной электропроводности этих растворов показало, что имеется довольно размытый минимум молекулярной электропроводности, наблюдаемый для ряда электролитов при содержании нескольких процентов воды в спирте; положение минимума не зависит от концентрации электролитов (1).

На рис. 1 приведены микроспектрофотограммы двух полос поглощения $\sim 0,2 N$ раствора $NdCl_3$ при различных концентрациях воды. Нами уже было указано, что детали структуры полосы поглощения и ее положение в спектре зависят только от непосредственно окружающих ион редкой земли молекул⁽⁸⁾ и что детальное изучение спектров поглощения и эмиссии растворов редких земель может оказать помощь при изучении явления сольватации и комплексообразования в растворах⁽⁹⁾.

Действительно, из описанных здесь изменений спектра поглощений растворов хлористого неодима можно сделать следующие выводы:

1. Добавление небольших количеств воды к спиртовому раствору хлористого неодима вызывает замену сольватирующих молекул спирта молекулами воды. Эта замена происходит полностью уже при прибавлении 8—6 молекул воды на одну молекулу $NdCl_3$ (это количество воды для употребленных концентраций соответствует приблизительно 1—2% воды в спирте).

Очевидно, что энергия сольватации ионов неодима водой больше, чем энергия сольватации ионов неодима спиртом.

2. Из того факта, что при малых содержаниях воды в растворе (2—3 молекулы на молекулу хлористого неодима) наблюдается одновременное существование „спиртового“ и „водного“ спектра поглощения неодима, можно сделать вывод, что в таких растворах невозможно существование смешанных сольватов, т. е. ионов неодима, сольватированных одновременно молекулами спирта и молекулами воды. При недостатке в растворе воды для сольватации всех ионов неодима в растворе находится смесь двух сольватов: чисто водных и чисто спиртовых.

3. Специально поставленными опытами мы пытались обнаружить кинетику сольватации, однако никаких кинетических задержек, соответствующих „межсольватному обмену“ Рогинского⁽²⁾, не было найдено, хотя для иона неодима, в соответствии с меньшей его величиной и большим зарядом по сравнению с ионами брома, с которыми работал Рогинский, это явление должно быть более вероятным.

Дальнейшие исследования в этом направлении, проведенные с другими системами, а также измерение распределения интенсивности между полосами поглощения, когда в растворе имеется смесь сольватов, дадут возможность сравнить энергии сольватаций различными молекулами растворителя, а также непосредственно определить число молекул, сольватирующих ион редкой земли.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступило
3 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Ulich, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys., **6**, II B, § 17—19, 1933. ² S. Roginsky and N. Vrejneva, Acta Physicochim. URSS, **6**, No. 3 (1937). ³ П. Б. Афанасьев и С. З. Рогинский, ДАН, **26**, 384 (1940). ⁴ А. Е. Полесицкий и Ф. Л. Темерлин, ДАН, **30**, 803 (1941). ⁵ S. Fred and S. Weismann, J. Chem. Phys., **7**, 824 (1938). ⁶ H. Lund u. J. Bjerrum, Ber., **64**, 210 (1931). ⁷ J. Bezman u. F. Verhock, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1330 (1945); H. Goldschmidt u. H. Dal, Z. phys. Chem., A, **114**, 1 (1925). ⁸ А. Зайдель и Л. Липис, Науч. бюлл. ЛГУ, № 7 (1946). ⁹ A. Seidel, J. Larionov and A. Filippov, J. of Physics, **1**, 67 (1939).