

В. РОТШТЕЙН

ГИДРАТАЦИЯ ИОНА НЕОДИМА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 14 I 1950)

Химическая энергия сольватации иона не может быть найдена из опытных данных; ее рассчитывают, пользуясь той или другой моделью, отражающей взаимодействие иона с растворителем (1).

Наибольшее значение для химической энергии сольватации имеет энергия, выделяющаяся при образовании внутренней сольватной оболочки; ее считают равной энергии взаимодействия иона с несколькими молекулами растворителя, окружающими его. Число этих молекул, находящихся во внутренней сольватной оболочке иона, определялось до сих пор тоже расчетным путем так, чтобы получался минимум потенциальной энергии для образующегося комплекса.

Опытное определение числа молекул, находящихся во внутренней сольватной оболочке иона, возможно только при изучении тех свойств растворенного вещества, которые зависят исключительно от одного из содержащихся в растворе ионов. Таким свойством, например, для солей редких земель являются их спектры поглощения, которые не зависят практически ни от аниона соли, ни от присутствия посторонних ионов, но изменяются при замене одного растворителя другим (2). Для некоторых из этих элементов новые линии поглощения возникают уже при незначительном добавлении воды в их спиртовые растворы (3). Так например, при добавлении воды в спиртовой раствор NdCl_3 в фиолетовой области, наряду с линией 4295 \AA , характерной для спиртовых растворов, появляется линия 4273 \AA , характерная для водных растворов, интенсивность которой увеличивается при дальнейшем добавлении воды. Интенсивность линии 4273 \AA достигает максимального значения уже при сравнительно небольших количествах добавленной воды. Интенсивность же „спиртовой“ линии, т. е. линии 4295 \AA , постепенно уменьшается, и эта линия полностью исчезает примерно тогда же, когда интенсивность водной линии достигает своего максимального значения.

Такой тип перестройки спектра поглощения раствора хлористого неодима в этих условиях характерен не только для фиолетовой области, но для всего видимого спектра. Получающийся в результате перестройки спектр тождественен с спектром поглощения водного раствора хлористого неодима той же концентрации. Поэтому можно считать, что линия 4295 \AA соответствует поглощению иона неодима, окруженного только молекулами воды.

Это явление можно пытаться использовать для установления числа гидратации суммы ионов хлора и неодима в водно-спиртовых раство-

рах (4)*. Однако полученные таким образом значения для числа гидратации очень сильно зависят от температуры (от 6 молекул воды при -90° до 30 молекул воды при комнатной температуре) и поэтому вызывают сомнения в своей истинности. Кроме того, полученные таким образом значения не дают ответа на вопрос о числе гидратации отдельного иона**.

Число гидратации иона можно определить из выражения для константы равновесия реакции, определив концентрацию сольватированных ионов по интенсивности соответствующих линий поглощения (5).

Напишем константу реакции, имеющую место для иона Nd^{3+} в этом случае: $\text{Nd}^{3+} m\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} n\text{H}_2\text{O} + m\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

$$K = \frac{[\text{Nd}^{3+} n\text{H}_2\text{O}][\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]^m}{[\text{Nd}^{3+} m\text{C}_2\text{H}_6\text{O}][\text{H}_2\text{O}]^n}$$

Так как исходный раствор чисто спиртовой, то при небольших количествах добавленной воды концентрацию спирта можно считать постоянной и ее значение ввести в значение константы равновесия. Тогда при логарифмировании этого выражения получится

$$\lg \frac{[\text{Nd}^{3+} n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Nd}^{3+} m\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]} = n \lg [\text{H}_2\text{O}] + \lg K. \quad (1)$$

Отношение концентрации гидратированных ионов неодима к концентрации сольватированных ионов неодима можно определить в соответствии с законом Бера-Ламберта. А именно, отношение оптической плотности «водяных» линий неодима при данной концентрации воды к максимальному значению оптической плотности данной линии, при которой все ионы Nd^{3+} будут гидратированы, равняется отношению концентрации гидратированных ионов неодима к их общей концентрации

$$x = \frac{[\text{Nd}^{3+} n\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Nd}^{3+}]} = \frac{S}{S_0}, \quad 1 - x = \frac{[\text{Nd}^{3+} m\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]}{[\text{Nd}^{3+}]},$$

где x — доля гидратированных ионов неодима; S_0 — максимальная оптическая плотность исследуемой линии; S — оптическая плотность линии при определенной концентрации воды.

Так как суммарная концентрация сольватированных спиртом и водой ионов неодима равна общей концентрации ионов неодима, то написанное выше уравнение (1) можно переписать в следующей форме:

$$\lg \frac{x}{1-x} = n \lg [\text{H}_2\text{O}] + \lg K. \quad (2)$$

Имея ряд значений оптических плотностей какой-либо линии поглощения, характерной для водного раствора при разных количествах добавленной воды, а также предельное значение оптической плотности этой линии при больших концентрациях воды, легко определить n — число молекул во внутренней гидратационной оболочке.

* В этой работе на рис. 1 длина одной из линий поглощения ошибочно указана 441 и 443 м μ вместо 427 и 429 м μ , соответственно.

** Здесь и ниже под числом гидратации подразумевается число молекул воды, находящихся во внутренней сольваторной оболочке иона.

Еще проще можно определить значение n , если огложить на графике по оси ординат значение $\lg \frac{x}{1-x}$ и по оси абсцисс — молярную концентрацию воды в растворе; тогда уравнение (2) изобразится прямой, тангенс угла наклона которой равен числу молекул воды, окружающих ион неодима.

Сделанный выше вывод справедлив, конечно, только в том случае, если ни ион неодима, ни вода не участвуют одновременно в какой-либо другой реакции, константа равновесия которой сравнима или больше константы равновесия рассмотренной реакции.

Экспериментальная часть

Употреблявшийся для работы хлористый неодим обезвоживался нагреванием до 360° в токе хлористого водорода, затем растворялся в определенном количестве обезвоженного перегонки с бензолом спирта. Спирт имел плотность при $16,8^\circ$ 0,7913, что соответствует содержанию в нем воды 0,15%.

Измерение оптических плотностей линии поглощения в спиртовых и спирто-водных растворах хлористого неодима производилось фотографическим методом. Для исследования применялся однопризмный стеклянный спектрограф МС-2 с средней линейной дисперсией в фиолетовой области примерно $40 \text{ \AA}/\text{мм}$. Источником света служила кинопроекционная лампа накаливания в 500 вт. Для нанесения марок интенсивности на щель проектировался ступенчатый фильтр из 7 ступеней с прозрачностью, изменяющейся от 70 до 10%, через который и фотографировался спектр поглощения раствора. Пластины фотометрировались на микрофотометре МФ-2.

По маркам интенсивности обычным методом строилась кривая почернения. Обработывалось обычно 5—6 спектров на нескольких пластинках и бралось среднее значение оптической плотности из нескольких десятков измерений. Средняя относительная погрешность измерений около 5%, однако при малых значениях оптических плотностей она увеличивалась до 12%.

Растворы, спектры поглощения которых исследовались, помещались в кюветы длиной 1 или 3 см, впаивные в дюаровские сосуды; температура поддерживалась с точностью до $0,5^\circ$. Концентрация хлористого неодима была 0,25 и 0,34 М.

Кривые, полученные, как описано выше, на основании формулы (2), приведены на рис. 1.

В соответствии с сделанным предположением получилось семейство прямых, имеющих тангенс наклона примерно равный 4. Решение уравнения (2) для данных всех опытов дает среднее наиболее вероятное значение n , равное 3,8, со средней квадратичной ошибкой 0,2.

Полученное значение для числа молекул воды, находящихся во внутренней сольватации оболочки иона неодима, равное 4, сильно отличается от тех значений, которые обычно принимаются для трехзарядных одноатомных ионов, а именно 6⁽⁶⁾ или 8⁽⁷⁾.

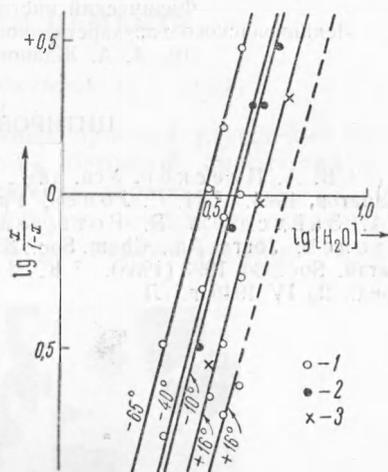


Рис. 1. 1—0,34 М раствор NdCl_3 , длина столба раствора 1 см; 2—0,24 М раствор NdCl_3 , длина столба раствора 3 см; 3—0,24 М раствор NdCl_3 , длина столба раствора 1 см

Однако это не может быть связано с ошибкой, вызванной одновременной гидратацией ионов хлора, так как специальный опыт, проведенный в присутствии LiCl в концентрации, значительно превышающей концентрацию NdCl_3 , показал, что увеличение концентрации ионов хлора не меняет характера перестройки спектра хлористого неодима в спирту при добавлении воды. Следовательно, гидратация ионов хлора происходит после гидратации ионов неодима.

Что касается возможности одновременного образования смешанных спирто-водных сольватов иона неодима, то это также маловероятно в связи с тем, что при небольших количествах добавленной воды в спектре поглощения спиртового раствора NdCl_3 не наблюдается возникновения новых линий поглощения, кроме характерных для чисто спиртовых или чисто водных растворов, ни резкого расширения имеющихся линий.

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
7 1 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Плесков, Усп. хим., **16**, 255 (1947). ² А. Н. Зайдель, Диссертация, Саратов, 1944. ³ H. C. Jones, Publ. Carnegie Inst. of Washington, No. 110 (1910), ⁴ А. Зайдель и В. Ротштейн, ДАН, **57**, 587 (1947). ⁵ H. Bent and C. French, Journ. Am. Chem. Soc., **63**, 565 (1941). ⁶ D. Ely and M. Evans, Trans. Farad. Soc., **34**, 1093 (1938). ⁷ К. Мищенко, Доклад IV совещ. по химии компл. соед., 25 IV 1948 г., Л.