

О. В. ФИАЛКОВСКАЯ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ В РАЗЛИЧНЫХ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 20 VII 1950)

Изучение спектров поглощения ионов в различных растворителях представляет большой интерес для выяснения поведения среды растворителя вокруг иона и влияния ее на последний. В качестве индикаторов особенно удобные объекты представляют ионы редких земель, ввиду известной резкости их полос поглощения и того факта, что они могут наблюдаться при очень малых концентрациях. Таким образом, макроскопические свойства растворителя практически не будут изменены введением посторонней примеси в виде соли редкой земли. Подобного рода исследования производились рядом авторов⁽¹⁻⁵⁾, однако они в большинстве случаев ограничивались констатацией смещения и изменения спектра без обнаружения каких-либо закономерностей.

В настоящей работе изучались спектры поглощения раствора азотнокислого неодима в ряде бинарных смесей: вода + метанол ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$); вода + ацетон ($\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$) и вода + диоксан ($\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Свойства каждого из этих трех смешанных растворителей менялись в зависимости от относительного количества составляющих и изучалось положение полос поглощения ионов Nd^{+++} по отношению к полосам поглощения ионов Nd^{+++} в чистой воде. При этом смесь воды с диоксаном представлялась особенно интересной ввиду неполярности диоксана. Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрографе (Гильгер E_2). Спектром сравнения всегда служил спектр поглощения $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в чистой воде при малой концентрации Nd (50 мг $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ растворялось в 1 см³ растворителя), когда можно предполагать полную диссоциацию. Следовательно, все измерения производились относительно гидратированных ионов Nd^{+++} . Исследуемые препараты были тщательно очищены и обезвожены.

При исследовании спектров поглощения нитрата Nd в различных растворителях было обнаружено, что изменение в окружении ионов Nd^{+++} вносит изменение в положение и структуру спектров поглощения. А именно, полосы поглощения водного раствора $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ отличаются как по интенсивности, так и по положению от полос поглощения как алкогольного, так и ацетонового раствора: в смешанных растворителях вода + метанол, вода + ацетон — оба спектра представлены с относительной интенсивностью, которая меняется в зависимости от относительного количества составляющих смеси. При определенном процентном отношении составляющих смеси оба спектра представлены примерно с одинаковой интенсивностью, но по положению своему эти спектры слегка отличаются от спектров чистых растворов нитрата Nd в ацетоне, метаноле и воде, а именно, они несколько смещены

относительно того положения, которое они занимают в чистом растворе. На рис. 1 сняты встык спектры поглощения $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в воде (внизу) и в смешанном растворе вода + метанол (вверху) при различных процентных содержаниях компонент смеси: 10%, 40%, 60%, 80% и 100% по весу метанола. Обратим внимание на поведение линий 3467 и 3546 Å. При 10% содержании метанола внешний вид спектра почти ничем не отличается от водного раствора, наблюдается лишь слабое смещение линий в видимую область. При увеличении содержания метанола в воде до 40% общая картина спектра резко меняется. Наряду со смещенной водной компонентой спектра появляется компонента, обязанная метанолу, причем интенсивность обеих линий уменьшается примерно в два раза по сравнению с одной линией, имеющейся при 10% содержании метанола. Дальнейшее увеличение содержания метанола до 60% значительно усиливает интенсивность метаноловой компоненты спектра и ослабляет интенсивность водной компоненты. Кроме этого, наблюдается дальнейшее увеличение смещения в видимую область. При 80% содержании метанола водная компонента почти совершенно исчезает, а метаноловая компонента, слегка расширяясь и ослабляясь по интенсивности, претерпевает дальнейшее увеличение смещения в видимую область. При 100% содержании метанола водная компонента отсутствует, метаноловая же претерпевает дальнейшее расширение и смещение.

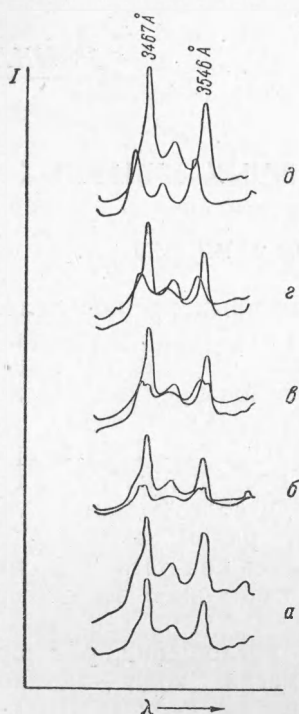


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в воде и бинарном растворе вода + метанол при различных процентных содержаниях компонент смеси: а — 10% CH_3O + 90% H_2O , б — 40% CH_3O + 60% H_2O , в — 60% CH_3O + 40% H_2O , г — 80% CH_3O + 20% H_2O , д — 100% CH_3O

Итак, на основании рассмотрения этих снимков мы можем констатировать: во-первых, наличие двух компонент спектра метаноловой и водной, интенсивность которых меняется в зависимости от относительного количества составляющих, во-вторых, общее смещение компонент в видимую область по отношению к чистому водному раствору. При различных концентрациях компонент смеси линии остаются довольно резкими и не простираются на интервалы, на которые смещаются линии.

Аналогичные выводы можно сделать из снимков, где представлены две другие бинарные смеси ацетон + вода и диоксан + вода при различных процентных содержаниях смеси. На основании рассмотрения всех трех снимков мы можем сделать заключение, что во всех растворах бинарных смесей, как полярных — метанол и ацетон, так и неполярной — диоксан, наблюдается при определенных концентрациях компонент смеси присутствие двух спектральных линий, одна из которых обязана водной компоненте смеси, другая же соответствует метанолу, ацетону и диоксану. Отсюда можно заключить, что эти бинарные смеси ведут себя не как истинные растворы, а как смеси типа эмульсий, т. е. в жидкой смеси метанол + вода и даже в неполярной жидкости диоксан + полярная вода имеются сиботактические группы⁽⁶⁾ как метанола, так и воды и т. д. Об этом говорит не только присутствие двух компонент линий $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в смесях, но также их относительная интенсивность, соотносящаяся с их процентному содержанию. Следовательно, при определенных

снимков, где представлены две другие бинарные смеси ацетон + вода и диоксан + вода при различных процентных содержаниях смеси.

На основании рассмотрения всех трех снимков мы можем сделать заключение, что во всех растворах бинарных смесей, как полярных — метанол и ацетон, так и неполярной — диоксан, наблюдается при определенных концентрациях компонент смеси присутствие двух спектральных линий, одна из которых обязана водной компоненте смеси, другая же соответствует метанолу, ацетону и диоксану. Отсюда можно заключить, что эти бинарные смеси ведут себя не как истинные растворы, а как смеси типа эмульсий, т. е. в жидкой смеси метанол + вода и даже в неполярной жидкости диоксан + полярная вода имеются сиботактические группы⁽⁶⁾ как метанола, так и воды и т. д. Об этом говорит не только присутствие двух компонент линий $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ в смесях, но также их относительная интенсивность, соотносящаяся с их процентному содержанию. Следовательно, при определенных

процентных содержаниях бинарной смеси одни ионы Nd окружаются молекулами воды, в то время как другие — молекулами метанола, ацетона, диоксана. Чем больший процент примеси метанола, ацетона, диоксана, тем интенсивнее компонента линии, соответствующая этим примесям.

Попытаемся составить некоторое суждение о поведении среды растворителя вокруг ионов редкой земли и выясним, имеется ли какая-либо связь между величиной смещения и составом растворителя. Обратимся к рис. 2, на котором представлены смещения в зависимости от молярных концентраций. Хотя с возрастанием концентрации второй компоненты смещение систематически растет, все же, в особенности для неполярной компоненты диоксана, эта кривая имеет довольно сложный вид с резким возрастанием смещения примерно при 50% концентрации растворителя. Для двух других растворителей (полярных) подобный излом отсутствует; привлекает внимание то обстоятельство, что заметное смещение практически начинается при концентрациях ацетона и метанола больше 20%.

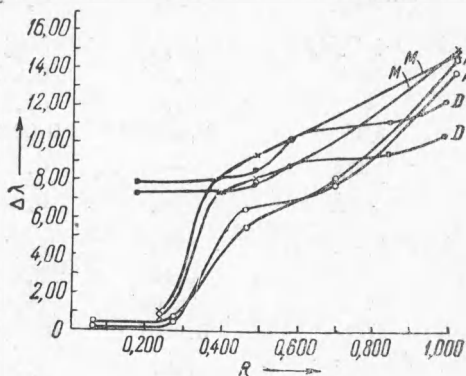


Рис. 2. Смещения в зависимости от молярных концентраций бинарной смеси

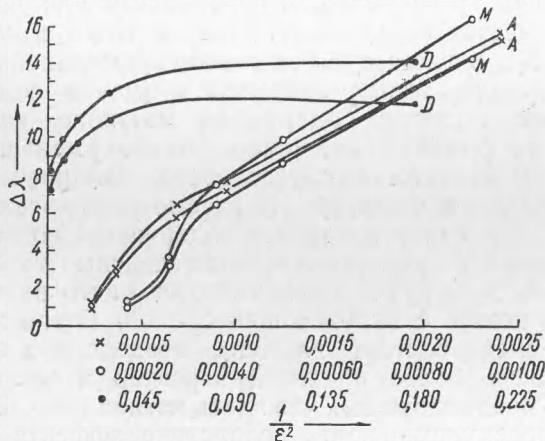


Рис. 3. Смещения в зависимости от $1/\epsilon^2$ бинарной смеси

Представим теперь смещения в функции диэлектрической постоянной бинарной смеси. Это интересно в том случае, если изучаемый эффект изменения смещения определяется электростатическими силами, т. е. дебаевской атмосферой вокруг иона редкой земли. При этом напряженность поля E , действующая на ион, будет обратно пропорциональна диэлектрической постоянной, а если считать, что смещение энергетического уровня пропорционально F^2 (квадратичный эффект Штарка), то

$$\Delta\nu = \Delta a F^2 = a \left(\frac{1}{\epsilon_0^2} - \frac{1}{\epsilon^2} \right),$$

т. е. изучаемый эффект смещения $\Delta\lambda$ должен быть линейной функцией $1/\epsilon^2$, где ϵ — диэлектрическая постоянная бинарной смеси рас-

Таблица 1

$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$	10%	40%	60%	80%	100%
R	0,059	0,273	0,458	0,692	1,000
ϵ	77,6	63,0	52,3	42,6	33,8
$1/\epsilon^2$	0,00017	0,00026	0,00036	0,00053	0,00090
$\Delta\lambda_{3467\text{\AA}}$	0,17	0,44	6,56	8,02	14,21
$\Delta\lambda_{3546\text{\AA}}$	0,51	0,61	5,51	8,21	14,90
$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	25%	50%	67%	75%	100%
R	9,094	0,237	0,386	0,482	1,000
ϵ	67,7	51,2	39,0	32,2	20,7
$1/\epsilon^2$	0,00023	0,00036	0,00068	0,00094	0,00240
$\Delta\lambda_{3467\text{\AA}}$	—	0,75	7,24	8,20	15,35
$\Delta\lambda_{3546\text{\AA}}$	—	0,87	8,12	9,40	15,14
$\text{H}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	47%	80%	85%	95,5%	99,4%
R	0,170	0,480	0,567	0,830	0,975
ϵ	38,00	11,90	8,50	5,84	2,38
$1/\epsilon^2$	0,0007	0,0070	0,0138	0,0292	0,1755
$\Delta\lambda_{3467\text{\AA}}$	7,27	7,78	8,98	9,73	15,86
$\Delta\lambda_{3546\text{\AA}}$	7,89	8,50	10,39	11,38	12,69

творителя (см. табл. 1). Соответствующие кривые представлены на рис. 3. Кривые для смеси диоксан + вода и здесь сохраняют прежний вид. Однако ход зависимости оказывается здесь значительно более плавным. Для всех трех смесей, в особенности для полярных растворителей, где имеется большое количество точек в соответствующей области, бросается в глаза существование прямолинейной зависимости $\Delta\lambda$ от $1/\epsilon^2$ в области малых значений ϵ (малое содержание воды). При больших же ϵ (малое содержание метанола, ацетона) область вблизи начала координат — смещение быстро уменьшается и кривые примыкают к оси абсцисс. В случае обеих полярных смесей кривые имеют весьма близкий характер. Из рассмотрения этих кривых можно сделать вывод, что в области малых содержаний воды с достаточной точностью выполняется указанная простая зависимость от диэлектрической постоянной, т. е. решающим является чисто электростатическое взаимодействие ионов с окружающей средой. В той же области, где большая часть смеси состоит из воды, воздействие среды на поглощающий ион носит более сложный характер и согласно поведению кривых можно предположить, что здесь катион редкой земли в основном окружен молекулами воды, вследствие эффекта гидратации или еще более сложного эффекта.

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

Поступило
5 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Uzumasa, Bull. Chem. Soc. Japan, **6**, 147 (1931); **7**, 85 (1932). ² M. Radoitchitch, C. R., **204**, 1469 (1937); Annales Chimie, **13**, 1 (1940). ³ S. Freed, S. Weissmann and H. Jacobson, Journ. Chim. Phys., **7**, 824 (1939). ⁴ А. Н. Зайдель и В. Ротштейн, ДАН, **57**, 587 (1947). ⁵ M. Radoichic, Bull. Soc. chim., Belgrade **11**, 32 (1947). ⁶ A. Meyer, Phys. Rev., **35**, 291 (1930).