

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН и В. С. КАВЕЦКИЙ

РЕНТГЕНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Ni, Cu и Zn В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 13 V 1953)

В настоящем сообщении излагаются результаты экспериментального изучения рентгеновских спектров поглощения ионов в растворах. Работа проводилась с помощью спектрографа с изогнутым кристаллом. Для уменьшения поглощения в воздухе и устранения паразитных засветов пленки использовалась вакуумная кассета специальной конструкции. В качестве отражающего кристалла использовался кварц. Дисперсия прибора 7—9 X/мм. Были изучены рентгеновские спектры поглощения цинка, растворенного в виде солей различного состава в ацетоне, пиридине, воде, этиловом и метиловом спиртах и глицерине; меди, растворенной в гликоле, воде, метиловом спирте и глицерине, и никеля в растворах гликоля, воды и этилового спирта*. Спектрограммы фотометрировались с помощью фотометра МФ-2.

Усредненные по 10 независимым фотометрическим графикам кривые поглощения сопоставлены друг с другом на рис. 1—3. По оси ординат отложены величины, пропорциональные коэффициенту поглощения, а по оси абсцисс — энергия в электрон-вольтах. Интерпретация и расчет экспериментальных результатов осуществлялись в соответствии с методом, развитым в (1—3) и уточненным применительно к рентгеновским спектрам поглощения ионов в растворах в (4). Основные результаты этих расчетов приведены в табл. 1.

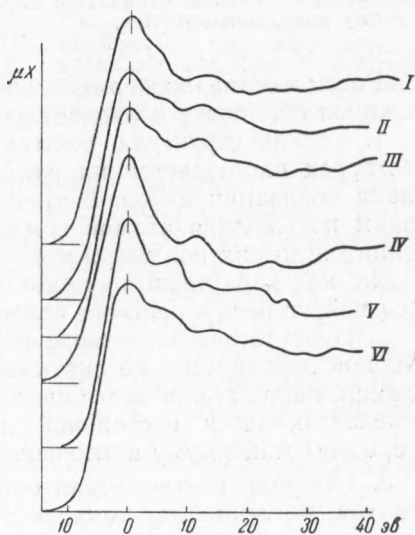


Рис. 1. Рентгеновские спектры поглощения Zn, растворенного в виде $ZnCl_2$ в различных растворителях: I — в глицерине, II — в метиловом спирте, III — в этиловом спирте, IV — в воде, V — в пиридине, VI — в ацетоне

* Опыты проводились в некотором интервале концентраций растворителя. Однако оказалось, что в области концентраций, близких к нормальным и выше, не наблюдается изменения структуры края поглощения.

Здесь, в согласии с принятыми в (¹⁻⁴) обозначениями, $\nu_5 - \nu_4$ — экспериментально определенная в электрон-вольтах разность энергий между первыми двумя максимумами коэффициента поглощения в спектрах, n^* — эффективное главное квантовое число конечного уровня перехода электрона, а η — эффективный заряд K -ионизованного атомного остатка.

Таблица 1

| Растворитель | | Поглощающий атом | | | | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|------------------|-------|----------------|-----------------|-------|----------------|-------------------------------|-------|----------------|
| наименование | дипольный момент 10^{18} | Zn | | | Cu | | | Ni* | | |
| | | $\nu_5 - \nu_4$ | n^* | $(\eta/n^*)^2$ | $\nu_5 - \nu_4$ | n^* | $(\eta/n^*)^2$ | $\nu_5 - \nu_4$ | n^* | $(\eta/n^*)^2$ |
| Ацетон | 2,7 | 6,45 | 2,90 | 1,08 | — | — | — | — | — | — |
| Глицоль | 2,5 | — | — | — | 10,3 | 2,43 | 1,51 | Максимум не удалось разрешить | | |
| Пиридин | 2,2 | 7,35 | 2,76 | 1,18 | — | — | — | — | — | — |
| Вода | 1,85 | 11 | 2,37 | 1,60 | 13,6 | 2,18 | 1,88 | 14,5 | 2,12 | 2,00 |
| Этиловый спирт | 1,7 | 12,4 | 2,26 | 1,77 | — | — | — | 16,7 | 2,02 | 2,20 |
| Метиловый спирт | 1,6 | 12,4 | 2,26 | 1,77 | 15,2 | 2,10 | 2,04 | — | — | — |
| Глицерин | — | 12,8 | 2,22 | 1,82 | 15,2 | 2,10 | 2,04 | — | — | — |

* Ввиду относительно большей сложности спектров поглощения Ni в растворах и, возможно, меньшей применимости использованного метода расчета к ионам, структура которых сильно отличается от благородного газа, данные расчета, относящиеся к этому иону, менее точны.

Рассмотрение экспериментальных данных и результатов их количественной обработки позволяет сделать следующие выводы.

1. Тонкая структура рентгеновских спектров поглощения ионов в растворах наблюдается на расстоянии, превосходящем величину потенциала ионизации ионов. В этом смысле эти спектры вполне аналогичны краям поглощения атомов в молекулах и твердых телах. В отличие от принятой до сих пор точки зрения их следует, поэтому, рассматривать не только как характеристику самого поглощающего иона, но и образующегося вокруг него в растворе сольвата в целом.

2. Присутствие в растворе наряду с поглощающим ионом различных анионов практически не сказывается на энергетическом местоположении основных флукутуаций в его крае поглощения. В пределах точности эксперимента остается постоянной и длина волны, отвечающая главному (первому) максимуму поглощения.

3. Природа растворителя оказывает большое влияние на структуру спектра поглощения иона в растворе. Наблюдающиеся изменения, особенно сильно проявляющиеся в пределах основного края поглощения*, имеют систематический характер и для простых ионов, таких, как Zn^{2+} и Cu^{2+} , в первую очередь зависят от величины дипольного момента молекул растворителя.

По мере увеличения этой величины: а) уменьшается общая энергетическая протяженность области спектра, в пределах которой наблюдаются аналогичные по виду флукутации коэффициента поглощения; б) уменьшается расстояние между первыми двумя максимумами поглощения, появление которых обусловлено селективными переходами $1s$ -электронов иона на $4p$ - и $5p$ -уровни. Это уменьшение в основном является следствием смещения второго максимума поглощения в сторону

* Область спектра, простирающаяся от коротковолновой границы края поглощения до энергии, характеризующей начало непрерывного поглощения.

коротких волн. Поглощение первого максимума при этом остается практически неизменным*.

Как это явствует из рассмотрения рис. 4, величины $(\eta/n^*)^2$, вычисленные для каждого из спектров поглощения на основании их анализа по методу (1^{-3}), находятся в прямой связи с величинами дипольного момента молекул растворителя. Для Cu^{++} и Zn^{++} наблюдается прямолинейная зависимость ** энергии $(\eta/n^*)^2$ от дипольного момента (μ) молекул растворителя. Для Ni^{++} эта зависимость, по видимому, имеет более сложный вид.

В случае, если бы структура края поглощения атома в растворе могла рассматриваться лишь как характеристика самого поглощающего иона, вне связи со структурой и химической природой образующейся вокруг него сольватной оболочки, экстраполированные на ось ординат значения $(\eta/n^*)^2_0$ должны были бы совпадать с потенциалами ионизации для Zn^{++} и Ga^{++} , которым соответственно уподобляются K -ионизованные ионы Cu^{++} и Zn^{++} . Тот факт, что это не имеет места в действительности (значения $(\eta/n^*)^2_0$ равны для Zn и Cu 2,84 и 3,15, а n^*_0 1,78 и 1,69), может рассматриваться в качестве дополнительного аргумента в пользу точки зрения, высказанной в п. 1 настоящих выводов.

4. Несмотря на то, что в данном растворителе положения максимумов и минимумов тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения атомов, входящих в состав растворяемых солей, остаются практически неизменными, эти спектры часто отличаются соотношением интенсивности отдельных флукуаций, а иногда и появлением новых. При этом структура спектров поглощения атомов, входящих до растворения в состав хлорида, как правило, более сложна, чем у азотнокислой соли. В водных растворах это различие невелико, в неводных оно значительно. Это может быть проиллюстрировано на примере поглощения Zn в ZnCl_2 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в водном и спиртовом растворах (рис. 3).

Не исключена возможность того, что упомянутые выше усложнения в структуре рентгеновских спектров поглощения катиона в неводных растворах являются следствием присутствия в растворах в состоянии равновесия по-разному диссоциированных ионов *** ($5-7$), поглощение

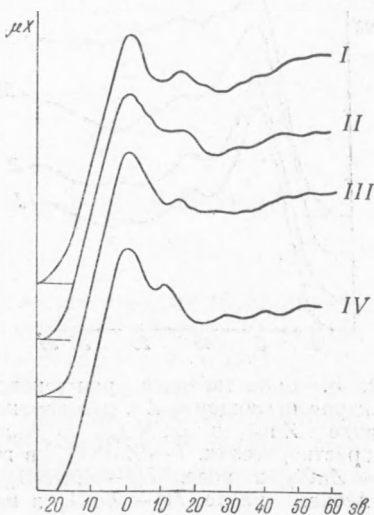


Рис. 2. Рентгеновские спектры поглощения Cu , растворенной в виде CuCl_2 в различных растворителях: I — в глицерине, II — в метиловом спирте, III — в воде, IV — в гликоле

* Строго говоря, наблюдается небольшое смещение этого максимума в сторону длинных волн по сравнению с водой. Однако величина этого смещения очень мала и не выходит за пределы ошибок опыта.

** Исключение составляют лишь спектры поглощения ионов в пиридине и глицерине. Однако сопоставление величин $(\eta/n^*)^2$, характеризующих ионы Zn^{++} и Cu^{++} в различных растворах, так же как и сравнение кривых I и II рис. 1 и 2, делают вероятным предположение, что единственное известное нам по литературным данным значение дипольного момента глицерина $\mu = 2,2 \cdot 10^{18}$ недостаточно точно. Создается впечатление, что эта величина должна быть близка к значению дипольного момента для молекул спиртов.

*** Как показали исследования процесса комплексобразования в растворах (5), его ход в водных и неводных растворах различен и зависит от концентрации соли в растворе и его pH. Этими же опытами установлено, что состав окрашенного комплекса в растворах (особенно неводных) зависит от того, взято ли исходное вещество до растворения в виде хлорида или азотнокислой соли.

рентгеновских лучей в которых усложняет (в каждом случае по-разному) экспериментально наблюдаемый ход зависимости коэффициента поглощения от частоты по сравнению с теоретическим. На возможность

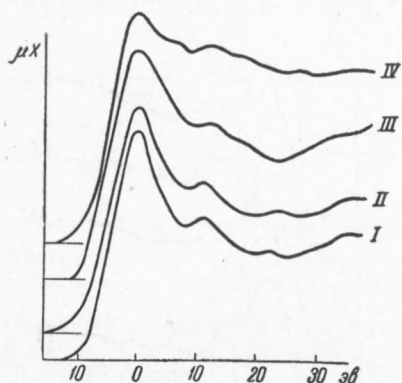


Рис. 3. Сопоставление рентгеновских спектров поглощения Zn, растворенного в виде $ZnCl_2$ и $Zn(NO_3)_2$ в различных растворителях: I — $Zn(NO_3)_2$ в воде, II — $ZnCl_2$ в воде, III — $Zn(NO_3)_2$ в метиловом спирте, IV — $ZnCl_2$ в метиловом спирте

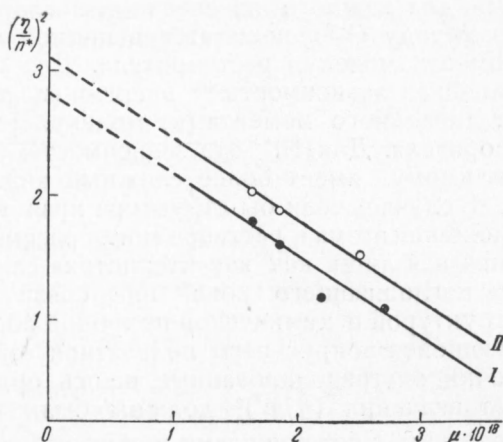


Рис. 4. График зависимости энергии $(\eta/n^*)^2$ от величины дипольного момента молекул растворителя для ионов: I — для иона Zn^{++} , II — для Cu^{++}

подобного усложнения структуры рентгеновских спектров поглощения в растворах уже указывалось ранее (⁸, ⁹). Дополнительные доказательства в пользу такого предложения получены в (⁴).

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР и
Воронежский государственный университет

Поступило
14 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ДАН, 77, 1003 (1951). ² Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт, ДАН, 78, 39 (1951). ³ К. И. Нарбутт, Р. Л. Баринский, Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 82, 567 (1952). ⁴ Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 91, № 5 (1953). ⁵ А. К. Бабко, В. С. Коданская, ЖОХ, 17, 1081 (1947). ⁶ А. К. Бабко, ДАН, 52, 137 (1946). ⁷ О. А. Чалтыкян, ЖОХ, 18, 1627 (1948). ⁸ Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 69, 771 (1949). ⁹ Э. Е. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, Изд. АН СССР, 1951, стр. 172.