

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. М. КОЗЫРЕВ и А. И. РИВКИНД

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ  
МЕТОДОМ ПРОТОННОГО РЕЗОНАНСА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 8 IV 1954)

При изучении протонного магнитного резонанса в растворах, содержащих ионы  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ , нами было замечено, что на характер явления существенное влияние оказывает ближайшее окружение парамагнитных частиц. В частности, обнаружилось, что эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{эфф}}$ , характеризующий интенсивность действия парамагнетика на укорочение временн спин-решеточной релаксации протонов  $T_1$  (1), изменяется при замене растворителя или при комплексообразовании. Так например, в водных растворах солей трехвалентного железа, в диапазоне концентраций  $0,002 \div 0,015$  мол/л  $\mu_{\text{эфф}}$  для иона  $\text{Fe}^{3+}$  было найдено равным 5,9 магнетонов Бора. При введении в эти растворы роданистого аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в связи с образованием комплексных ионов  $[\text{Fe}(\text{CNS})_x]^{3-x}$  значение  $\mu_{\text{эфф}}$  падает:

при 0,05 мол/л  $\text{NH}_4\text{CNS}$   $\mu_{\text{эфф}} = 4,65 \mu_{\text{В}}$ ;

при 0,1 мол/л  $\text{NH}_4\text{CNS}$   $\mu_{\text{эфф}} = 4,2 \mu_{\text{В}}$ ;

при 0,3 мол/л  $\text{NH}_4\text{CNS}$   $\mu_{\text{эфф}} = 3,4 \mu_{\text{В}}$ .

Аналогично в водных растворах двухвалентной меди при концентрациях  $0,02 \div 0,08$  мол/л  $\mu_{\text{эфф}} = 2,1 \mu_{\text{В}}$ . При приливании достаточного количества аммиака в растворах образуются комплексные ионы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , для которых  $\mu_{\text{эфф}}$  оказывается равным всего лишь  $1,52 \mu_{\text{В}}$ .

В фиолетовых водных растворах хромо-калиевых квасцов, где преобладают ионы  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $\mu_{\text{эфф}}$ , в диапазоне концентраций  $0,003 \div 0,013$  мол/л равно  $5,1 \mu_{\text{В}}$ . После нагревания до  $\sim 75^\circ$  растворы приобретают зеленую окраску в связи с образованием комплексных ионов  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^+$ . Соответственно этому в зеленых растворах наблюдается понижение  $\mu_{\text{эфф}}$  до  $3,5 \mu_{\text{В}}$ .

Как видно из приведенных примеров, влияние комплексообразования на протонный резонанс очень сильно. Поэтому нет никаких сомнений, что явление протонного резонанса можно хорошо использовать как весьма чувствительный метод изучения комплексных ионов в растворах парамагнитных солей.

Приведенные выше результаты были получены методом сравнения. При частоте осциллирующего магнитного поля  $1,000 \cdot 10^7$  гц и комнатной температуре измерялась относительная интенсивность линий протонного резонанса в условиях частичного насыщения  $\chi_{\text{нас}}^*$  как функция концентрации парамагнетика в растворе  $N$ :  $\chi_{\text{нас}}^* = f(N)$ . Измерения велись на образцах растворов, имеющих одинаковые объемы ( $2,20 \text{ см}^3$ ). Амплитуда осциллирующего поля  $H_1$  всегда поддерживалась строго неизменной,  $\sim 0,1$  эрст. Ширина резонансных линий в наших

опытах определялась неоднородностью поля электромагнита ( $\sim 0,15$  эрст.) и поэтому тоже была постоянной. При таких условиях величина  $\chi_{\text{нec}}$  однозначно зависит от  $T_1$ . Учитывая это, на основании известных соображений (<sup>1</sup>), можно написать

$$\eta_1 N_1 \mu_{\text{эф}1}^2 = \eta_2 N_2 \mu_{\text{эф}2}^2, \quad (1)$$

где через  $\eta$  обозначены вязкости растворов. Величины с индексом 1 относятся к эталонному раствору, а с индексом 2 — к раствору, значение  $\mu_{\text{эф}}$  для которого требуется определить, причем оба раствора характеризуются одним и тем же значением  $\chi_{\text{нас}}$ . В качестве эталона использовались водные растворы  $\text{MnCl}_2$ , для которых на основании предыдущих абсолютных измерений (<sup>1, 2</sup>) следует считать установленным, что эффективный магнитный момент  $\mu_{\text{эф}}$  практически не зависит от концентрации и весьма близок по величине к статическому значению  $\mu_{\text{ст}}$ . Нами для иона  $\text{Mn}^{2+}$  было принято:

$$\mu_{\text{эф}} = \mu_{\text{ст}} = 5,9 \mu_B = \text{const} (N). \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) позволили определять  $\mu_{\text{эф}}$  по кривым  $\chi_{\text{нас}} = f(N)$ .

Физико-технический институт  
Казанского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
6 IV 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., **73**, 679 (1948). <sup>2</sup> R. L. Conger, P. W. Selwood, J. Chem. Phys., **20**, 383 (1952).