

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Я. Шамонин и С. А. Ян

Исследование сольватации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$   
 в спирто-водных растворах методом ЯМР

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 29/XII 1963)

Исследование сольватации парамагнитных ионов в спирто-водных растворах производилось до сих пор в основном с помощью оптических спектров (<sup>1-3</sup> и др.).

В настоящей работе для этой цели используется эффект избирательного расширения линий спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) этилового спирта под действием парамагнитных ионов, описанный в работах (<sup>4-5</sup>). Присутствие парамагнитных ионов в спиртовом растворе приводит к расширению линий ЯМР—спектра спирта. С увеличением концентрации парамагнитных ионов линии ЯМР—спектра спирта расширяются неодинаково: прежде расширяются линии группы ОН, при более высоких концентрациях парамагнитных ионов начинается расширение линий группы  $\text{CH}_2$ , а при еще более высоких концентрациях — группы  $\text{CH}_3$ . В смешанных спирто-водных растворах для исследуемых нами ионов будет идти процесс гидратации, то есть вытеснение молекул спирта из сольватной оболочки парамагнитных ионов молекулами воды и образование гидратов (<sup>6</sup>). Влияние парамагнитных ионов на молекулы спирта при этом будет уменьшаться, и линии ЯМР—спектра спирта будут сужаться. Процесс сужения будет идти также неодинаково. По относительному сужению линий спирта можно судить о процессе гидратации, происходящем в растворе.

Измерения проводились на ЯМР—спектрометре с разрешением  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  при частоте 30 мгц.

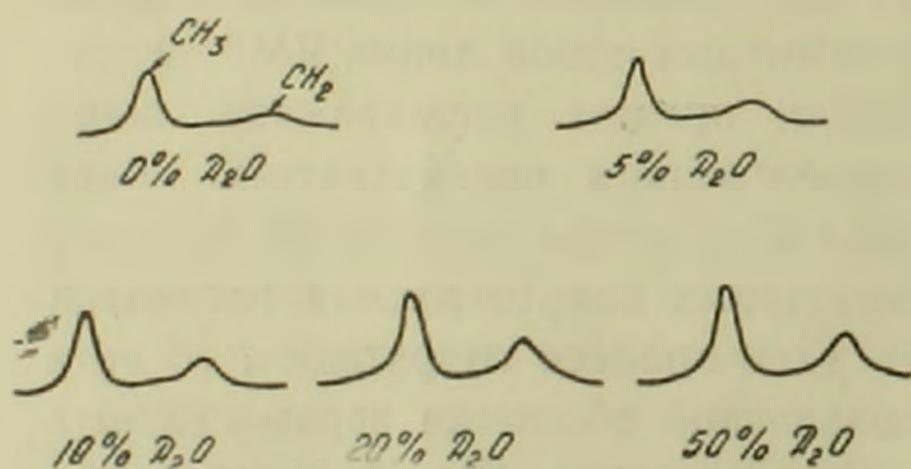
Исследовались растворы парамагнитных солей  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2$ ;  $\text{MnCl}_2$ ;  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в дейтерированном спирте  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  с добавлением различных количеств тяжелой воды.

Были использованы дейтерированный спирт и тяжелая вода с целью избавиться от протонного пика воды, который, накладываясь на спектр спирта, искажает его. Резонанс дейтерия при данной частоте находится в значительно больших полях, поэтому линии от  $\text{D}_2\text{O}$  и группы OD спирта не наблюдаются.

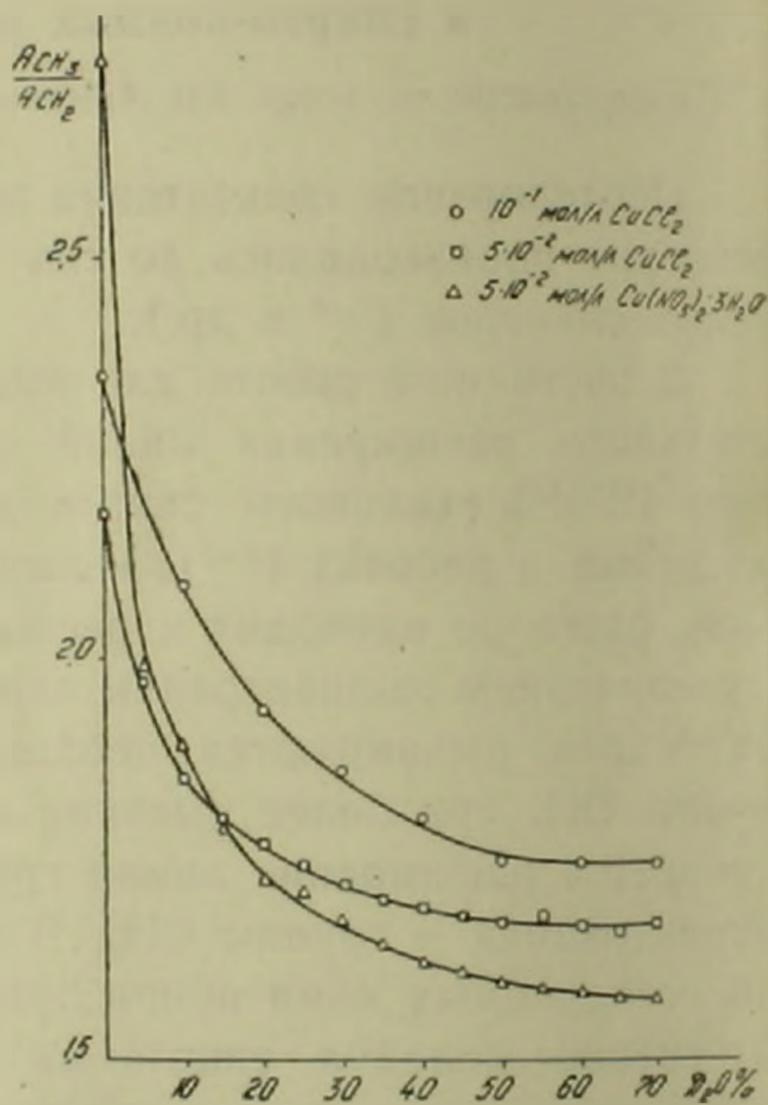
Для каждой парамагнитной соли составлялся ряд смешанных спирто-водных растворов. Содержание воды менялось от 5% до 70% через каждые 5%. Молярность для каждого парамагнитного иона выбиралась такой, при которой линия группы  $\text{CH}_2$  достаточно расширена, а группы  $\text{CH}_3$  — почти не расширена. Для всех смешанных растворов данной серии молярность оставалась постоянной.

Как видно из приведенных спектров (фиг. 1), увеличение содержания воды в растворе приводит к сужению линий ЯМР-спектра спирта, причем интенсивно сужается только линия группы  $\text{CH}_2$ . Линия  $\text{CH}_3$  группы почти не меняется.

Мерой происходящего в растворе процесса гидратации было взято отношение амплитуд линий  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$ . Это отношение уменьшается с увеличением содержания воды в растворе. При определенном ее процентном содержании в растворе дальнейшее уменьшение  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$  прекращается. Это означает, что спирт практически полностью вытеснен из сольватной оболочки парамагнитного иона. Величина  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$  при этом близка к отношению 3:2 для чистого спирта.



Фиг. 1. ЯМР-спектры дейтерированного спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  в зависимости от процентного содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в смешанных спирто-водных растворах парамагнитной соли  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2}$  мол./л.



Фиг. 2. Зависимость  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$  от процентного содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в спирто-водных растворах парамагнитных солей  $\text{CuCl}_2$  с концентрациями  $10^{-1}$  мол./л и  $5 \cdot 10^{-2}$  мол./л и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2}$  мол./л.

На фиг. 2 показаны зависимости  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$  от процентного содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в растворе для растворов  $\text{CuCl}_2$  с концентрациями  $5 \cdot 10^{-2}$  мол./л и  $10^{-1}$  мол./л и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $5 \cdot 10^{-2}$  мол./л.

Как видно из графиков, для обеих концентраций  $\text{CuCl}_2$  практически полное вытеснение спирта из сольватной оболочки  $\text{Cu}^{2+}$  происходит при содержании воды  $\sim 55\%$ . Для раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — при содержании воды  $\sim 60\%$ .

Расчеты показывают, что во всех трех случаях практически полное вытеснение спирта из сольватной оболочки  $\text{Cu}^{2+}$  наступает тогда, когда на одну молекулу спирта в раствор вводится примерно 4 молекулы воды.

Определенное из графиков координационное число гидратации для  $\text{Cu}^{2+}$  равно 120.

Для раствора  $4 \cdot 10^{-3}$  мол./л  $\text{MnCl}_2$  получается аналогичная зависимость (фиг. 3). Кривая  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  идет более полого, чем в случае меди. Вытеснение спирта из сольватной оболочки  $\text{Mn}^{2+}$  заканчивается при содержании 60%  $\text{D}_2\text{O}$  в растворе, что опять-таки соответствует содержанию в растворе 4 молекул воды на молекулу спирта.

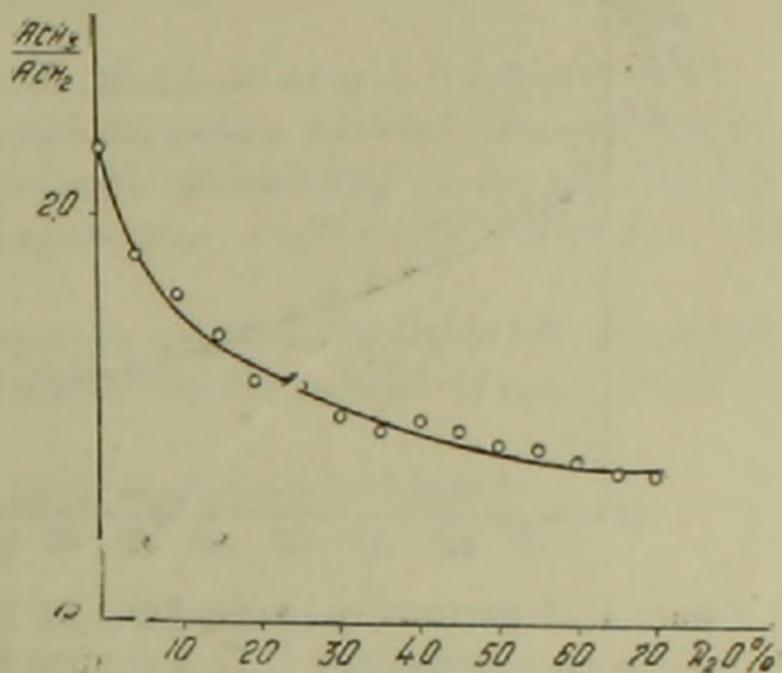
Это совпадение с результатами меди связано, по-видимому, с сходством химических свойств ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ .

Наклон кривых  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  характеризует парамагнитные ионы по прочности образуемых ими сольватов. Чем прочнее сольват, тем больше наклон кривой. Это согласуется с известными данными о прочности сольватов исследованных ионов. Известно, что  $\text{Cu}^{2+}$  способен образовать более прочные сольваты сравнительно с  $\text{Mn}^{2+}$ . Действительно, наклон кривой  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  для  $\text{Cu}^{2+}$  больше.

Для растворов  $6 \cdot 10^{-2}$  мол./л  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  измерения показали несколько другую картину сольватации. Кривая  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  идет еще более полого, чем в случае  $\text{Mn}^{2+}$ , причем полное вытеснение спирта из сольватной оболочки  $\text{Cr}^{3+}$  не достигается (фиг. 4). Известно, что первая сольватная оболочка у  $\text{Cr}^{3+}$  исключительно прочна. Поэтому можно объяснить полученную зависимость, если предположить, что гидратация идет только во второй сольватной оболочке, что дает еще меньшую, чем в случае  $\text{Mn}^{2+}$  прочность сольватов.

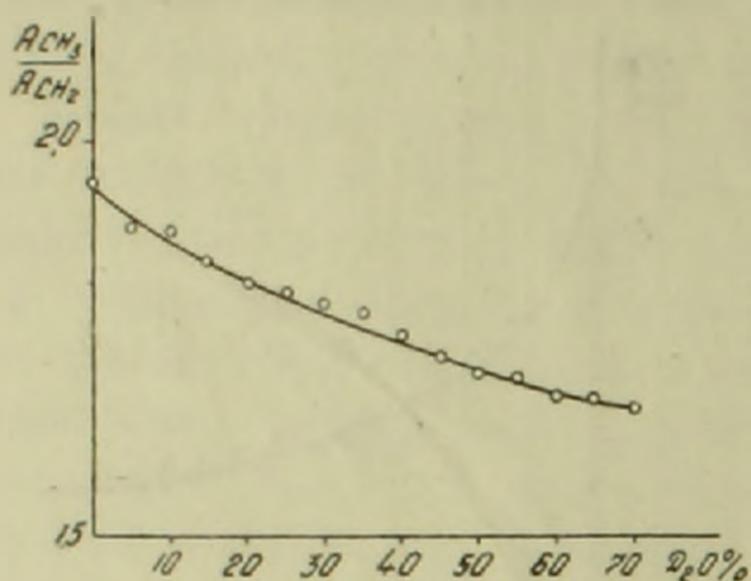
Проверить это предположение можно с помощью температурных исследований. С повышением температуры кривая  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  для  $\text{Cr}^{3+}$  должна идти все более полого, и при какой-то температуре может совсем исчезнуть зависимость  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  от содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в растворе. Это будет соответствовать случаю, когда первая сольватная оболочка уже разрушена, а вторая все еще слишком прочна—гидратации нет. При достаточно высоких температурах начнется гидратация в первой сольватной оболочке, и наклон кривой  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  будет опять расти.

Нами проделаны измерения при 60°C. Как видно из фиг. 5, при этом, действительно, почти исчезает зависимость  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  от содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в растворе.

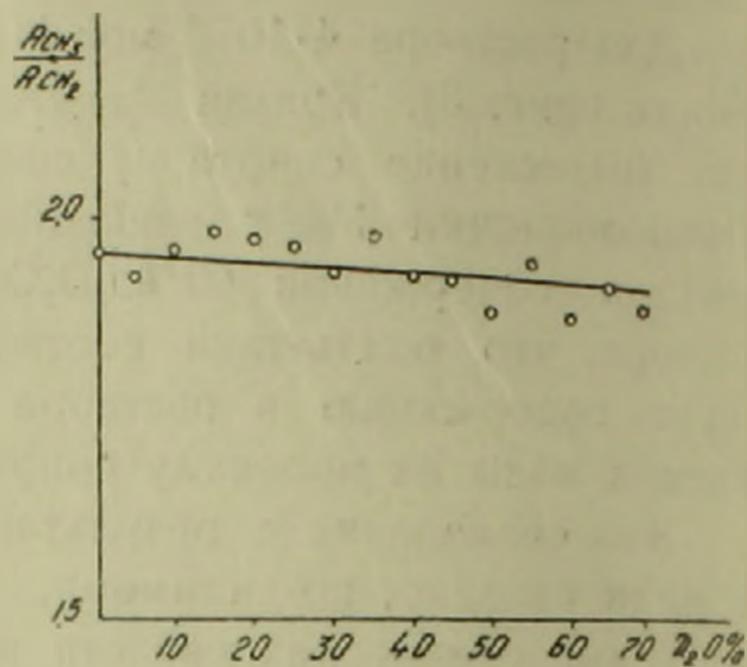


Фиг. 3. Зависимость  $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CH}_3}$  от процентного содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в спирто-водном растворе  $\text{MnCl}_2$  с концентрацией  $4 \cdot 10^{-3}$  мол./л.

Для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  повышение температуры приводит к тому, что полное вытеснение спирта из сольватной оболочки парамагнитного иона наступает при меньшем процентном содержании воды. Для всех растворов при этом на одну молекулу спирта приходится примерно 2 молекуды воды. Это значит, что с повышением температуры прочность спиртовых сольватов сравнительно с водными уменьшается.



Фиг. 4. Зависимость  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$  от процентного содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в спирто-водном растворе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $6 \cdot 10^{-2}$  мол./л.



Фиг. 5. Зависимость  $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2}$  от процентного содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в спирто-водном растворе  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией  $6 \cdot 10^{-2}$  мол./л при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

При низких температурах количественные измерения оказались невозможными вследствие сильного расширения линий ЯМР—спектра спирта. Качественно картина сольватации для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  не меняется.

Для  $\text{Cr}^{3+}$  при температуре  $\sim 0^\circ\text{C}$  наблюдается следующая картина: с увеличением содержания воды в растворе линии спирта не сужаются, как это происходит при более высоких температурах, а расширяются. Это можно объяснить тем, что при температуре  $\sim 0^\circ\text{C}$  в растворе образуются микрокристаллы воды. Концентрация парамагнитных ионов относительно молекул спирта увеличивается, поэтому линии ЯМР—спектра спирта расширяются.

Для выяснения полной картины сольватации  $\text{Cr}^{3+}$  в спирто-водных растворах необходимы дальнейшие исследования в широком интервале температур.

Таким образом, метод высокого разрешения ЯМР можно успешно применить для исследования сольватации парамагнитных ионов в тройных и, возможно, более сложных системах.

Физико-технический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР  
ЦНИ физико-техническая лаборатория  
Академии наук Армянской ССР

**$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  և  $\text{Cr}^{3+}$  պարամագնիսական իոնների սուլֆատացման  
հետազոտումը սպիրտաջրային լուծույթներում ՄՄՌ մեթոդով**

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  և  $\text{Cr}^{3+}$  պարամագնիսական իոնների սուլֆատացումը սպիրտաջրային լուծույթներում ուսումնասիրելու համար կիրառվել է բարձր լուծիչ ընդունակության միջավայրի մագնիսական ռեզոնանսի (ՄՄՌ) մեթոդը:

Հետազոտվել են  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2$  և  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  պարամագնիսական աղերի սպիրտաջրային լուծույթները. օգտագործվել են դեյտերիինացված սպիրտ՝  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  և ծանր ջուր՝  $\text{D}_2\text{O}$ : Ջրի քանակությունը լուծույթում փոխվել է 5%-ից մինչև 10%-ը:

Հաստատվել է, որ ուսումնասիրված բոլոր լուծույթներում տեղի է ունենում հիդրատացման պրոցես, ընդ որում  $\text{Cu}^{2+}$  և  $\text{Mn}^{2+}$  պարամագնիսական իոնների համար սպիրտը լուծնականորեն լրիվ դուրս է մղվում իոնի սուլֆատային թաղանթից լուծույթի մեջ ջրի այն քանակության դեպքում, երբ սպիրտի յուրաքանչյուր մոլեկուլին ընկնում է ջրի մոլեկուլ:

$\text{Cr}^{3+}$  պարամագնիսական իոնի համար առաջին սուլֆատային թաղանթը բացառիկ ամրություն ունի, և հիդրատացումը տեղի է ունենում հիմնականում երկրորդ թաղանթում:

Չափումներ են կատարվել նաև  $\sim 0^\circ\text{C}$  և  $+60^\circ\text{C}$  ջերմաստիճաններում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> К. П. Мищенко, И. С. Поминов, ЖФХ, XXXI, вып. 9, 2026 (1957). <sup>2</sup> И. С. Поминов, ЖФХ, XXXV, № 10, 2392 (1961). <sup>3</sup> Л. Л. Шевченко, Укр. хим. журнал, 26, № 5, 547 (1960). <sup>4</sup> Ralph G. Pearson, Tay Palmer, Mary M. Anderson and A. L. Alfred, Zeitschrift Für Elektrochemie Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische chemie, 64, № 1, 110 (1960). <sup>5</sup> Ю. Я. Шамонин, К. А. Гольдгаммер, ДАН СССР, 140, № 5, 1136 (1961). <sup>6</sup> Ю. Я. Шамонин, С. А. Ян, ДАН СССР, 152, № 3, 677 (1963).