

УДК 544.354-128:539.266

**РЕНГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ТРИХЛОРИДА ЛЮТЕЦИЯ****О.В. Гречин<sup>1</sup>, П.Р. Смирнов<sup>2</sup>, В.Н. Тростин<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*НИИ термодинамики и кинетики химических процессов при Ивановском государственном химико-технологическом университете*<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

E-mail: prs@isuct.ru

*Статья поступила 27 февраля 2012 г.**С доработки — 24 мая 2012 г.*

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы водные растворы хлорида лютеция в широкой области концентраций при стандартных условиях. Проведена интерпретация малоугловых пиков на функциях интенсивности рассеяния рентгеновского излучения и максимумов функций радиального распределения атомно-электронной плотности. Установлено, что высококонцентрированные растворы характеризуются уникальной квазикристаллической структурой, отличающейся высокой ближней и дальней упорядоченностью. Разбавление растворов ведет к тому, что определяющую роль в структуре систем начинает играть собственная структура растворителя. Впервые установлено, что малоугловые пики на функциях интенсивности рассеяния проявляются и для разбавленных растворов, что является свидетельством сохранения в них дальней упорядоченности.

**Ключевые слова:** водные растворы лантанидов, структура, рентгенодифракционный анализ, малоугловые максимумы интенсивности рассеяния, функции радиального распределения.

**ВВЕДЕНИЕ**

Интерес фундаментальной науки к структурным исследованиям жидкофазных систем, включающих лантанидные ионы, определяется множеством аспектов. Из них чаще всего отмечается эффект лантанидного сжатия, реализующийся в предположительно плавном изменении координационного числа катионов в лантанидном ряду и заявляемом *s*-образном характере изменения термодинамических и транспортных свойств растворов [1]. К тому же особенность электронных свойств элементов этого ряда вследствие наличия *4f*-подуровня определяет интерес к их высокой комплексообразующей способности в разнообразных жидких средах, с одной стороны, и к проведению модельных аналогий при изучении структуры растворов ионов актинидов (*5f*-аналогов лантанидов), для которых затруднены прямые экспериментальные исследования, с другой стороны.

Отмечено, что в последние 20 лет внимание исследователей в области структуры водных растворов лантанидов акцентируется на проведении компьютерного модельного эксперимента с привлечением ранее определенных структурных параметров. В то же время известная структурная информация, полученная прямыми структурными методами, базируясь на анализе функций радиального распределения, в большинстве своем описывает ближнюю координацию молекул воды и анионов вокруг катионов. При этом практически не обсуждаются первичные

экспериментальные данные. На данный момент имеется дефицит сведений, касающихся перестройки, происходящей в растворах лантанидных ионов при изменении концентрации.

Изучению структуры водных растворов солей лютеция посвящено сравнительно немного публикаций. Исследования, проведенные методами PCA, EXAFS, XANES [1–6], преимущественно определяют параметры ближнего окружения катиона. Результаты сходятся в оценке значения КЧ ( $\text{Lu}^{3+}$ ), колеблющегося около восьми, тогда как расстояния взаимодействий в первой гидратной оболочке иона лютеция определяются сравнительно широким диапазоном 0,231–0,256 нм.

С точки зрения рентгенодифракционного эксперимента лютеций обладает наибольшей рассеивающей способностью по сравнению с остальными представителями лантанидного ряда, что кажется немаловажным при исследовании его разбавленных растворов. Целью представляемой работы являлось прояснить общие тенденции структурного переустройства водных растворов хлорида лютеция, наблюдаемого при разбавлении.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Насыщенный при 25 °С раствор трихлорида лютеция ( $\text{LuCl}_3 \cdot 13,43\text{H}_2\text{O}$ ) готовили растворением шестиводного кристаллогидрата квалификации ХЧ в 0,1 М растворе хлористо-водородной кислоты для подавления гидролиза. Более разбавленные растворы мольных соотношений соль:вода, равных 1:20, 1:40, 1:80, 1:160, 1:240, 1:320, 1:400, готовили путем последовательного разбавления. Состав всех указанных растворов контролировали в соответствии с известными зависимостями их плотности от концентрации [7].

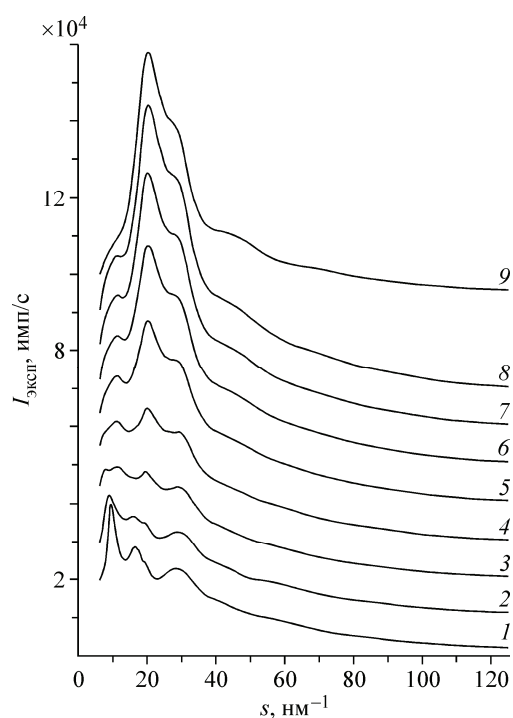
Рентгенодифракционный эксперимент был проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием  $\text{MoK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0,07107$  нм), монохроматизированного циркониевым  $\beta$ -фильтром, в диапазоне углов 4–130° ( $2\theta$ ) с шагом 0,103° по рентгенооптической схеме Брэгга–Брентано. Для съемки жидких объектов использовали специально сконструированную кювету и регулируемый свинцовый экран, установленный над свободной поверхностью жидкости, что позволило удерживать проекцию падающего излучения при малых углах в границах кюветы и отсесть сопутствующее паразитное рассеяние. Интенсивность рассеяния от образцов регистрировали позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1 (Bruker). Первичные экспериментальные данные сглаживали в программе Origin 7.5 посредством FFT-фильтрации [8], исправляли на фон и поглощение в образце. При расчете функций радиального распределения атомно-электронной плотности (ФРП) использовали математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [9].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Анализ первичных данных.** Рис. 1 представляет экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в растворах лютеция от значения волнового вектора  $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$  (кривые интенсивности — КИ).

*Рис. 1.* Экспериментальные зависимости интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в растворах лютеция мольных соотношений 1:13,43 (1), 1:20 (2), 1:40 (3), 1:80 (4), 1:160 (5), 1:240 (6), 1:320 (7), 1:400 (8) и чистой воды (9) от значения волнового вектора  $s$ .

С целью лучшего представления мелких деталей КИ представлены в интервале 6–125  $\text{nm}^{-1}$  со смещением каждой кривой по вертикали на величину  $9 \cdot 10^3$  имп/с



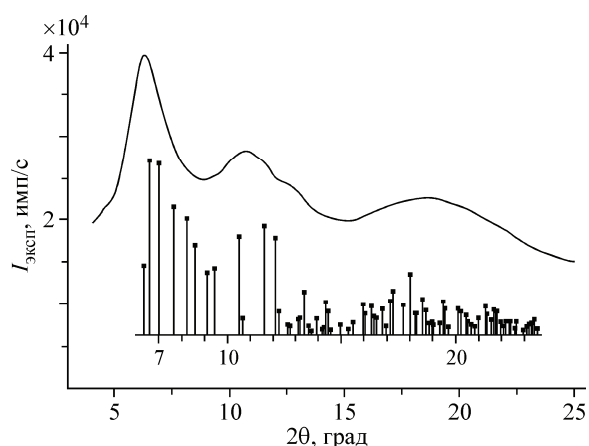


Рис. 2. Часть расчетного спектра кристаллогидрата  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и кривая интенсивности рассеяния рентгеновского излучения насыщенным водным раствором хлорида лютеция

вызывающей: проявление межкатионных расстояний [11, 12] или "позиционные связи между гидратированными катионами" [13], имеющие место в растворах. Безусловно полезной из положения предпиков является предложенная оценка расстояний по формуле  $R = 7,73/s$  [11]. Анализ изменения формы и положения предпиков в зависимости от концентрации позволяет предположить, что причина их проявления не столь однозначна и должна рассматриваться в различных аспектах.

Прежде всего, для насыщенного раствора предпик имеет острую форму и доминирует по интенсивности. При сопоставлении КИ насыщенного раствора с расчетной дифрактограммой соответствующего кристаллогидрата (рис. 2) наблюдается относительное соответствие положения линий дифрактограммы форме КИ и, в частности, отмечается, что в области расположения малоуглового максимума находятся две наиболее интенсивные линии дифрактограммы, имеющие индексы  $-101$  и  $010$ . Следует отметить, что кристаллогидрат хлористого лютеция описывается в виде  $[\text{LnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}$  с решеткой, относимой к моноклинной сингонии [14].

Из этих наблюдений складывается мнение о том, что к растворам, близким к насыщению, применимо представление о квазикристаллической упорядоченности в структуре. В таком представлении лантанидные катионы, являясь наиболее сильными рассеивателями рентгеновского излучения, рассматриваются в качестве центров создаваемых ими координационных комплексов. В состав этих комплексов, помимо молекул воды, вовлечены и противоионы. В условиях дефицита растворителя гидратные оболочки как катионов, так и анионов в некоторой степени обобщены между собой. В то же время наличие прямых ионных контактов рассматривается маловероятным. Отражением межкатионного взаимодействия, разделенного гидратными прослойками, по всей видимости, служит второй пик на КИ насыщенного раствора при  $16,31 \text{ nm}^{-1}$ . Определяющими вкладом в малоугловую картину рентгеновского рассеяния в таких системах являются позиционно устойчивые межкатионные взаимодействия. Взаимодействия с участием хлоридных анионов имеют малый вклад в этой картине по причине их значительно меньшей рассеивающей способности и проявления ими тенденции к "отрицательной гидратации". Для насыщенного раствора дистанция между катионами, исходя из вышеприведенной формулы, оценивается в  $0,814 \text{ nm}$ . Подтверждением этой оценки отчасти служит наличие группы пиков в области  $0,8 \text{ nm}$  на ФРП данного раствора (рис. 3).

При небольших добавках воды в растворах происходит закономерное увеличение межкатионных расстояний и межкатионных расстояний в частности. Это и является причиной смещения положения предпиков в сторону меньших значений  $s$  на КИ (до  $8,87 \text{ nm}^{-1}$  — для раствора мольного соотношения 1:20 и до  $7,92 \text{ nm}^{-1}$  — для раствора с соотношением 1:40) с одновременным уменьшением их высоты. Следует сказать, что факт смещения предпиков отмечали неоднократно при разбавлении растворов [11, 13, 15, 16].

На наш взгляд, КИ для раствора с соотношением 1:40 является отражением перехода от структуры с дефицитом растворителя к структуре разбавленных растворов. При отмеченном

Рис. 3. Функции радиального распределения водных растворов хлорида лутеция мольных соотношений 1:13,43 (1), 1:20 (2), 1:40 (3), 1:80 (4), 1:160 (5), 1:240 (6), 1:320 (7), 1:400 (8)

смещении первого максимума до  $7,92 \text{ нм}^{-1}$  наблюдается проявление нового максимума при  $11,25 \text{ нм}^{-1}$ , который, в свою очередь, отсутствует в данном угловом интервале на КИ для высококонцентрированных растворов, но обособляется на других КИ по мере дальнейшего разбавления. Предполагается, что проявляющийся малоугловой максимум продолжает отражать межкатионные расстояния, а смежно примыкающий к нему пик определяется совокупностью как межкатионных взаимодействий, так и межмолекулярных взаимодействий в проявляющейся сетке растворителя. О росте вклада в общую структуру от взаимодействий между молекулами растворителя свидетельствует к тому же приращение интенсивности в пиках, находящих проявление в области  $\sim 19,47\text{—}20,26 \text{ нм}^{-1}$ .

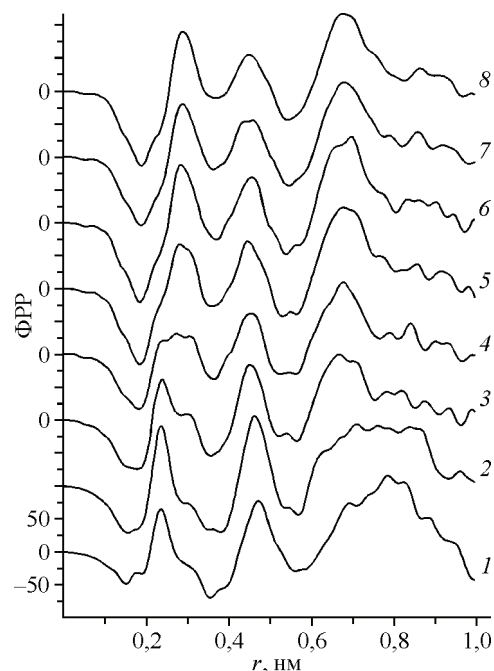
Для растворов с большим разбавлением (с соотношениями 1:80 и выше) на КИ продолжают наблюдаться предпики. По сравнению с концентрированными растворами предпики для разбавленных растворов менее выражены по высоте, определяются широким основанием и смещены в сторону больших угловых значений ( $s = 10,93\text{—}11,41 \text{ нм}^{-1}$ ). Принимая во внимание, что все ионы при данных мольных соотношениях приобретают собственные гидратные окружения, можно утверждать, что в отмечаемые малоугловые максимумы вкладываются расстояния между центрами обособленных гидратных комплексов ионов (как катионов, так и анионов), или, иными словами, усредненные межкатионные расстояния. Наряду с этим сравнение малоугловых участков КИ разбавленных растворов и КИ воды говорит о том, что в предпиках имеется и собственная структурная компонента растворителя. Очевидно, что именно она и является причиной смещения предпиков.

Следует отдельно отметить общую динамику изменения формы КИ, происходящую при разбавлении растворов. Прежде всего, это касается основного пика и его правого плеча, характерно проявляющихся в КИ всех разбавленных водно-электролитных растворов в области  $20\text{—}29 \text{ нм}^{-1}$  и в растворах лантанидов в частности. Зарождение основного предполагаемого "водного" пика детектируется на КИ растворов соотношений 1:13,43 и 1:20 в виде слабого перегиба справа от второго максимума (см. рис. 1). По мере последовательного разбавления систем этот пик, наряду с примыкающим к нему плечом, растет в интенсивности. Это, в свою очередь, отражает усиливающийся вклад от структурной сетки растворителя на расстояниях  $\sim 0,47$  и  $\sim 0,7 \text{ нм}$ . Данный факт показывает, что тетраэдрически упорядоченные фрагменты растворителя не исключаются и в высококонцентрированных системах.

#### Интерпретация функций радиального распределения (корреляционных функций).

Рис. 3 демонстрирует корреляционные функции исследованных растворов, выраженные в виде  $\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho - 4\pi r^2 \rho_0$ . Прежде всего, следует отметить, что пики на всех приведенных ФРП являются многосоставными в том смысле, что формирование каждой наблюдаемой группы пиков определяется вкладами от разных межчастичных взаимодействий.

Максимум при  $0,236 \text{ нм}$  на корреляционной функции насыщенного раствора отражает расстояния взаимодействий иона  $\text{Lu}^{3+}$  в его первой координационной (а конкретнее в гидратной) оболочке. Правое плечо у отмеченного выше пика, позиционированное при  $0,310 \text{ нм}$ , в своем составе имеет вклады от расстояний ближайших парных взаимодействий типа  $\text{H}_2\text{O}\text{—}\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 0,290 \text{ нм}$ ) и  $\text{Cl}\text{—}\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 0,315 \text{ нм}$ ). Пик при  $0,472 \text{ нм}$  в основном определяется вкладами от неконтактных ионных пар типа катион—анион. Имеющая место обширная корреляция на ФРП



в интервале расстояний от 0,65 до 0,90 нм отражает межчастичные взаимодействия более дальнего порядка, которые фиксируются в первых двух максимумах КИ насыщенного раствора.

ФРР раствора мольного соотношения 1:20 в ближней области расстояний незначительно отличается от функции насыщенного раствора и в основном демонстрирует изменения вкладов от дальних расстояний.

Форма корреляционной функции раствора соотношения 1:40 значительно изменяется. При легком смещении первого пика (до 0,238 нм) наиболее четко прописывается второй пик при 0,308 нм, определяемый возрастающими вкладами от взаимодействий вода—вода и  $\text{Cl}^-$ —вода. О формирующейся собственной структуре растворителя на ФРР свидетельствуют две детали. Во-первых, наблюдаемое смещение третьего пика до 0,448 нм указывает на проявление фрагментарной тетраэдрической упорядоченности молекул воды. Во-вторых, в области 0,65—0,70 нм отмечается широкий пик, имеющий характерное соответствие в ФРР чистой воды. Можно предположить, что в растворе данной концентрации катионы формируют вторую координационную сферу, возможно, неполную. Она, вероятно, образуется на среднем расстоянии 0,445 нм от катионов и в этом случае вносит свой вклад во второй пик.

Особенностью, заслуживающей внимания в корреляционной функции раствора 1:80, являются три различаемых пика при 0,238, 0,276 и 0,310 нм, природа которых понятна из вышеприведенного изложения. Смещение характеристического пика воды в сторону меньших расстояний объясняется кислой средой раствора, при которой расстояния между ионами гидроксония и молекулами воды короче, чем между молекулами растворителя в чистой воде.

Дальнейшее разбавление раствора закономерно приводит к преобладанию структуроопределяющего вклада растворителя, выражающегося в том, что корреляционные функции становятся все более схожими с ФРР чистой воды. При этом вклад от взаимодействий в первой гидратной оболочке катиона становится едва различим. Расстояния от межионных взаимодействий, оцениваемые по упоминавшейся формуле пределами 0,677—0,707 нм, входят в третий сложный пик на корреляционных функциях. Значительная высота уширенных максимумов, наблюдаемых в данной области на ФРР, может свидетельствовать о наложении межионных расстояний на проявляемые характеристические межмолекулярные расстояния. В то же время слабовыраженные пики на ФРР разбавленных растворов в области далее 0,75 нм не могут быть сколько-нибудь однозначно интерпретируемы. По этой причине ФРР сильно разбавленных растворов, по нашему мнению, не являются достаточно информативными в плане выяснения структурных особенностей ионной гидратации.

## ВЫВОДЫ

Анализ первичных экспериментальных данных совместно с функциями радиального распределения, как показано выше, позволяет получить определенную дополнительную информацию. Структура водных растворов хлорида лютеция, непрерывно изменяясь в процессе разбавления, сильно отличается для насыщенных (высококонцентрированных) и разбавленных растворов, о чем свидетельствуют различающиеся по форме КИ и ФРР для разных концентраций. Для высококонцентрированных растворов применимо представление о квазикристаллической структурной упорядоченности, определяемой псевдопериодичностью катионного распределения. В то же время для разбавленных растворов следует рассматривать распределение всей совокупности ионов, входящих в состав растворенной соли, равномерное по объему раствора. При этом пространственное разделение ионов во многом определяется структурной сеткой воды.

Выясняется, что ближняя упорядоченность применительно к катионному окружению может быть выявлена только для высококонцентрированных растворов. В то же время наличие предпиков (малоугловых максимумов) на КИ во всем изучаемом концентрационном диапазоне указывает на дальнюю упорядоченность в растворах. При этом возможна оценка в случае высококонцентрированных растворов усредненных межкатионных расстояний 0,814—0,871 нм, а в случае разбавленных растворов — межионных расстояний 0,677—0,707 нм.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habenschuss H., Spedding F.H.* // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**, N 6. – P. 2797.
2. *Танаева Н.Н., Новикова Л.Б., Костромина Н.А.* // Координац. химия. – 1980. – **6**, № 3. – С. 372.
3. *Yataguchi T., Nomura M., Wakita H. et al.* // J. Chem. Phys. – 1988. – **89**, N 8. – P. 5153.
4. *Ishiguro S.I., Umabayashi Y., Kato K. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – **94**, N 24. – P. 3607.
5. *Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S. et al.* // Chem. Europ. J. – 2008. – **14**, N 10. – P. 3056.
6. *D'Angelo P., Zitolo A., Migliorati V. et al.* // Chem. Europ. J. – 2010. – **16**, N 2. – P. 684.
7. *Spedding F.H., Saeger V.W., Gray K.A. et al.* // J. Chem. Eng. Data. – 1975. – **20**, N 1. – P. 72.
8. OriginPro 7.5, Version 7.5714. – Copyright 1991—2003. OriginLab Corporation, USA.
9. *Johansson G., Sandsrom M.* // Chem. Scripta. – 1973. – **4**, N 5. – P. 195.
10. *Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2011. – **54**. Вып. 6. – С. 42.
11. *Дорош А.К., Скрышевский А.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1967. – **8**, № 2. – С. 348.
12. *Дорош А.К.* Структура конденсированных систем. – Львов: Вища школа, 1981.
13. *Marques M.A., Cabaço M.I., de Barros Marques M.I. et al.* // J. Phys.: Condens. Matt. – 2001. – **13**, N 20. – P. 4367.
14. Pattern 01-084-2194. PDF-2 Database. Release 2008. International Center for Diffraction Data, USA., Pattern № 300013. Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany.
15. *Caminiti R., Magini M.* // Chem. Phys. Lett. – 1978. – **54**, N 3. – P. 600.
16. *Palinkas G., Kalman E.* // Z. Naturforsch. – 1981. – **A36**, N 12. – S. 1367.