

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.354-128: 539.266

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ НА РАСТВОРАХ $DyBr_3 \cdot 20H_2O$, $YbBr_3 \cdot 20H_2O$.
ПРЕДГЛАВНЫЙ ПИК КАК ПРЕДПОСЫЛКА К СУЖДЕНИЮ
О СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ РАСТВОРОВ

© 2008 О.В. Гречин*, В.В. Кузнецов, М.В. Якимова

*Ивановский государственный химико-технологический университет**Статья поступила 13 декабря 2006 г.**С доработки — 7 июня 2007 г.*

Представлены первичные данные рентгенодифракционного эксперимента на водных растворах $DyBr_3$ и $YbBr_3$ мольных соотношений соль:вода — 1:20. Наличие предглавного пика на нормированных кривых интенсивностей рассеяния определяет среднее межкатионное расстояние в данных растворах и как следствие дает направление к модельному описанию структуры растворов. Исходя из определения границ катионного комплекса и учитывая дефицит растворителя, предполагается, что модель катионного комплекса должна состоять из двух координационных оболочек с включением в них как минимум двух анионов.

Ключевые слова: водные растворы, лантанидные катионы, рентгенодифракционный метод, предглавный пик (ППП), диффузионно-усредненная структура (D-структура), координационное окружение катиона, моделирование растворов.

Сопоставление информации, полученной рентгенодифракционными методами при исследовании гидратации трехзарядных лантанидных катионов, показывает, что конечные результаты этих работ имеют много противоречий между собой, а зачастую и спорны. Это касается как определения координационных чисел катионов, так и предлагаемых гипотетических структурных моделей [1–3]. Причины подобных противоречий можно объяснить, с одной стороны, различными подходами в обработке первичных экспериментальных данных и способами выделения интерференционной составляющей из общей кривой рассеяния, а с другой стороны, ошибками при планировании эксперимента. К сожалению, авторы слишком мало уделяют внимания полноте представления и обсуждения первичных данных, и именно поэтому сложно выявить причину разобщенности конечных результатов. Тем не менее, в определенных случаях анализ первичных дифракционных данных вносит весомый вклад в стратегию структурного моделирования растворов.

Рентгенодифракционный эксперимент для водных растворов $DyBr_3$ и $YbBr_3$ проводился на основе рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0, доработанного для съемки по схеме Дебая—Шеррера θ - 2θ (на "просвет" через плоскопараллельную кювету) [4], с использованием MoK_{α} -излучения при 293,15 К. Растворы бромидов диспрозия(III) и иттербия(III) готовились на основе подкисленного (0,1 М HBr) водного раствора (с целью подавления гидролиза по катиону) весовым способом и характеризуются мольным соотношением соль:вода = 1:20.

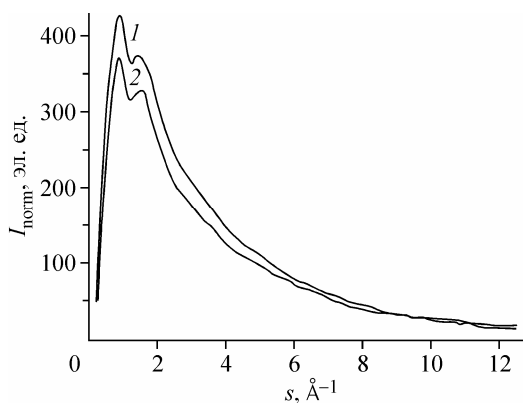
На рисунке представлены зависимости нормированных интенсивностей рассеяния рентгеновского излучения от значений волнового вектора s ($s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$). Нормировка экспериментальных интенсивностей рассеяния (предварительно исправленных на поглощение, поляризацию и фон) произведена по методике [5].

* E-mail: liceum@isuct.ru

Отличительной деталью нормированных кривых интенсивностей (КИ) для исследованных растворов лантанидов является наличие на них двух максимумов при $s \approx 0,89 \text{ \AA}^{-1}$ и при $s \approx 1,54 \text{ \AA}^{-1}$. Результаты рентгенодифракционных исследований водно-электролитных растворов показывают, что положение основного (или главного) максимума на кривых интенсивности лежит в пределах $1,5\text{—}2,5 \text{ \AA}^{-1}$. По этой причине максимум при $s \approx 1,54 \text{ \AA}^{-1}$ определен как основной пик. Предшествующий ему (со стороны малых углов) максимум, наблюдаемый при $s \approx 0,89 \text{ \AA}^{-1}$, заслуживает особого внимания при анализе первичных дифракционных данных. Этот пик нами называется предглавным (ПГП), а не малоугловым, с тем, чтобы внести различие в это понятие по сравнению с малоугловым рентгенодифракционным экспериментом. Следует отметить, что феномен ПГП не редкость в практике рентгенодифракционных исследований жидкофазных систем и конкретно для растворов лантанидов он упоминался ранее в монографии А.К. Дороша [6]. Нами же явное проявление ПГП констатировалось при исследовании растворов $\text{LnCl}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, причем его "зарождение" на кривых интенсивности рассеяния наблюдалось уже для растворов с мольным соотношением $1:40$ [7]. Однако, по нашему мнению однозначная трактовка наличия ПГП возможна только для высококонцентрированных растворов, примером которых являются представленные системы.

ПГП, проявляющийся на растворах с концентрациями, близкими к предкристаллизационным, безусловно, определяется расстояниями между катионами, которые, в свою очередь, дают наибольший вклад в дифракционную картину (исходя из наличия большего числа электронов в составе иона) и выступают как центры собственных координационных комплексов. Оценочный расчет величины межкатионных дистанций на основании формулы $\bar{R} \approx 7,73/s_i$ [6] дает значение $8,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$. Эта величина соответствует взаимодействиям между координационными катионными комплексами, границы которых можно определить условным уровнем второго координационного слоя ($\sim 4,35 \text{ \AA}$). И поэтому при попытке создания модели растворов (а именно фрагмента D-структуры) требуется учитывать, что координационное окружение катиона должно определяться двумя координационными оболочками. Исходя из значений координационных чисел (КЧ) водных ионов: КЧ (Ln^{3+}) = 8, и КЧ (Br^-) = 6 ($8 + 3 \times 6 = 24\text{H}_2\text{O}$), немаловажно отметить, что это растворы, в которых имеется дефицит растворителя для образования вокруг ионов полных гидратных оболочек. По этой причине в составе двухслоевого катионного окружения должны включаться как минимум два противоиона. При подобном сближении между ионами не имеет смысла ожидать геометрически совершенных форм координационных многогранников в ближайшем окружении катиона (в первом координационном слое), подобных тем, которые предположительно реализуются для разбавленных растворов (квадратная антипризма и додекаэдр) [8]. Напротив, следует предполагать значительные искажения таких полиэдров, вызываемые, с одной стороны, электростатическим взаимодействием между ионами, а с другой, существенной разницей в радиусах частиц. И поэтому при моделировании структуры данных растворов за отправную точку можно взять структурные фрагменты катионного окружения, известные для кристаллогидратов галогенидных солей лантанидов (искаженный додекаэдр) [9, 10]. Разумеется, нужно иметь в виду, что различие в структурах (в сравнении с кристаллогидратами) следует ожидать в статистически более равномерном распределении анионов по объему раствора, при этом расположение анионов возможно как в первом, так и во втором координационном слоях катиона.

Непосредственное моделирование D-структуры растворов уже на основе экспериментальных функций радиального распределения, ожидаемым результатом которого, в конечном счете, предполага-



Нормированные кривые интенсивности рассеяния на растворах: 1 — $\text{YbBr}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{DyBr}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

ется создание объемного фрагмента координационного окружения катиона (либо некоторого набора различающихся между собой фрагментов), весьма сложная и длительная работа, в силу отсутствия строгих математических методов подбора и оптимизации структурных моделей применительно к концентрированным растворам. Тем не менее, в силу изложенных выше доводов поставленная задача становится отчасти более определенной. Результаты этой работы по представленным системам планируется опубликовать в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brady G.W.* // J. Chem. Phys. – 1960. – **33**, № 4. – Р. 1079 – 1082.
2. а) *Habenschuss A., Spedding F.H.* // Ibid. – 1979. – **70**. – Р. 2797; б) // Ibid. – 1979. – **70**, N 8. – Р. 3758 – 3763; в) // Ibid. – 1980. – **73**, N 1. – Р. 442 – 450.
3. а) *Рысс А.И., Лесовицкая М.К., Шаповалов И.М.* / ВИНТИ г. Днепропетровск, № 856-76; б) *Шаповалов И.М., Рысс А.И.* / ВИНТИ г. Днепропетровск, № 2592-76.
4. *Кузнецов В.В., Тростин В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – **30**, № 4. – С. 60 – 63.
5. *Johansson G., Sandstrom M.* // Chem. Sci. – 1973. – **4**, N 5. – Р. 195.
6. *Дорош А.К.* Структура конденсированных систем. – Львов: Вища школа, 1981.
7. *Гречин О.В.* Особенности гидратации лантанидных ионов Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} в водно-хлоридных растворах по результатам рентгенодифракционного эксперимента: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2004. – 17 с.
8. *Kowall Th., Foglia F., Helm L., Merbach A.E.* // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**, T 35. – Р. 13078 – 13087.
9. *Rogers R.D.* // LAREEK. – 1987. – **2**. – Р. 41 – 48.
10. *Rogers R.D., Kurihara L.K.* // Ibid. – 1986. – **1**. – Р. 296 – 306.