

## СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ПРАЗЕОДИМА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© 2021 г. П. Р. Смирнов<sup>a,\*</sup>, О. В. Гречин<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

<sup>b</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: prs@isuct.ru

Поступила в редакцию 13.11.2020 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Рассчитаны функции радиального распределения водных растворов хлорида празеодима в широком диапазоне концентраций при стандартных условиях из полученных ранее методом рентгенодифракционного анализа экспериментальных данных. Использован модельный подход к анализу результатов. Установлены количественные характеристики ближнего окружения ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Cl}^-$ , такие как координационные числа, межчастичные расстояния и разновидности ионных пар. Показано, что с ростом концентрации среднее количество молекул воды в первой координационной сфере катиона уменьшается с 9 до 6.2, а во второй – с 14.4 до 4.2. Сделан вывод, что структуру разбавленного раствора определяет ионная пара неконтактного типа, переходящая с ростом концентрации в ионный тройник.

**Ключевые слова:** водные растворы лантанидов, рентгенодифракционный анализ, структура

**DOI:** 10.31857/S0044453721100241

Лантаноиды, а также растворы их солей, имеют важное прикладное значение, так как находят свое применение в промышленности и медицине. Кроме того, они представляют большой интерес для фундаментальной науки, потому что представляют уникальный ряд химически подобных элементов. Выявление закономерностей изменения каких-либо физико-химических характеристик при движении по ряду лантаноидов – актуальная задача физической химии. Данная работа продолжает системные исследования структуры водных растворов солей лантаноидов, проводимые нашей группой.

Структура ближнего окружения иона  $\text{Pr}^{3+}$  исследовалась экспериментальными и расчетными методами, такими как РСА [1], нейтронография [2], EXAFS-спектроскопия [3–5], спектроскопия КР [6] и МД [7–9]. Обобщая полученные результаты, можно предположить, что первая координационная сфера иона  $\text{Pr}^{3+}$  в разбавленных растворах состоит из девяти молекул воды, расположенных вокруг катиона в виде трехшапочной тригональной призмы. Ионная ассоциация характерна для обсуждаемого катиона. Однако параметры второй координационной сферы катиона, структурные характеристики ионной ассоциации и влияние концентрации на структурообразование растворов хлорида празеодима либо скупо

представлены в литературе, либо не нашли однозначного трактования. Так, методом EXAFS-спектроскопии исследованы структуры водных растворов хлоридов лантанидов (содержание  $\text{HCl}$ : 0–6 моль/л) [10]. Сделан вывод о том, что хлорид-ион не образует внутрисферных комплексов с катионами даже при сравнительно высоком содержании (~6 моль/л  $\text{HCl}$ ). Тем же методом, напротив, было установлено формирование внутрисферных комплексов ионов лантаноидов с хлорид-ионами в 0.1 М растворе хлорида лантана в присутствии 14 М раствора  $\text{LiCl}$  [11].

Цель настоящего исследования – установление структурных параметров ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида празеодима в широкой области концентраций.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для решения поставленной задачи был использован модельный подход к анализу экспериментальных функций радиального распределения (ФРР) насыщенного раствора (концентрация 3.43 моль/л) и растворов хлорида празеодима мольных соотношений 1 : 20 (2.55 М), 1 : 40 (1.33 М) и 1 : 80 (0.68 М), полученных методом рентгенодифракционного анализа в работе [12]. Суть подхода сводилась к разработке различных моделей

структурной организации исследованных растворов, расчете теоретических структурных функций и ФРП для каждой модели, и на основании наилучшего соответствия теоретических и экспериментальных функций выявления оптимальных моделей.

При расчете экспериментальных и модельных функций использовался математический аппарат, реализованный в алгоритме программного пакета KURVLR [13]. В программу вводились следующие данные: 1) значения экспериментальных интенсивностей рассеяния при каждом шаге углового сканирования, исправленные на фон и поглощение в образце  $I^{coh}(s)$ , 2) количество сортов атомов и их концентрации, 3) количество экспериментальных точек, 4) значения волнового вектора  $s = 4\pi\lambda^{-1}\sin\Theta$ , 5) стехиометрический объем  $V$ , 6) длина волны используемого излучения  $\lambda$ , 7) значения амплитуд атомного рассеяния  $f_i^2(s)$ , 8) интенсивности некогерентного рассеяния и 9) доля интенсивности некогерентного рассеяния, зарегистрированная детектором  $\Delta(s)$ . Исправление на некогерентное рассеяние заложено в алгоритм программы.

Структурные функции  $i(s)$  определялись по выражению:

$$i(s) = I^{coh}(s) - \sum_i x_i f_i^2(s), \quad (1)$$

где  $I^{coh}(s)$  – интенсивность когерентного рассеяния,  $x_i$  – число атомов сорта  $i$  в стехиометрическом объеме  $V$ ,  $f_i(s)$  – рассеивающие факторы  $i$ -го атома.

ФРП рассчитывались путем фурье-преобразования по формуле:

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + 2r\pi^{-1} \int_0^{s_{max}} si(s)M(s) \sin rs ds, \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – средняя рассеивающая плотность раствора, рассчитываемая как  $\rho_0 = [\sum x_i f_i(0)]^2 / V$ ,  $M(s)$  – модификационная функция, определяемая как  $M(s) = [\sum x_i f_i^2(0) / \sum x_i f_i^2(s)] \exp(-100s^2)$ , а  $s_{max}$  – максимальная величина волнового вектора, достигаемая в эксперименте.

На основании полученной экспериментальной и литературной информации были разработаны модели ближнего окружения ионов в растворе. Расположение атомно-молекулярных частиц задавалось координатами частиц, определяемыми на основе межчастичных расстояний и геометрических представлений о возможной форме такого окружения. Собственная структура воды, неразрушенная ионами и проявляемая по мере разбавления растворов, задавалась в виде фрагментарных тетраэдрических комплексов.

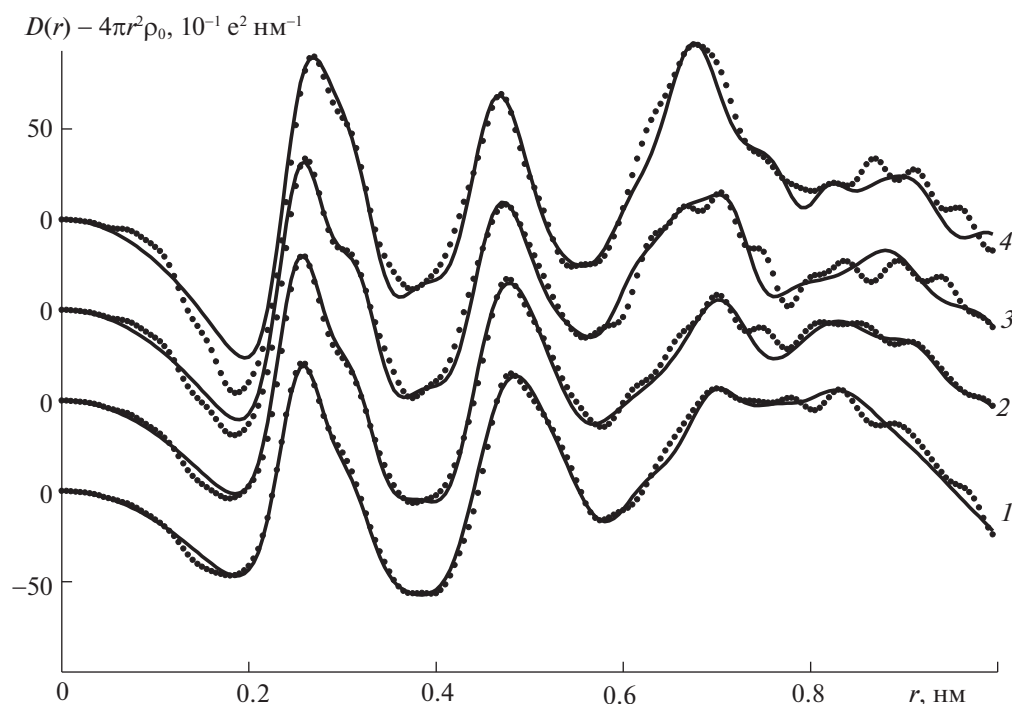
Для расчета теоретических функций вводились количество молекулярных комплексов, их концентрации и радиусы, число и координаты частиц, составляющих молекулярный комплекс, а также их среднеквадратичные отклонения от положения равновесия (температурные коэффициенты). Радиусы молекулярных комплексов определялись на основе сложения ионных радиусов и эффективного радиуса молекулы воды. Расчет теоретических структурных функций для этих моделей проводился по формуле:

$$i(s)_{calc} = \sum_i \sum_j x_i n_{ij} f_i(s) f_j(s) \sin(r_{ij}s) (r_{ij}s)^{-1} \times \exp(-b_{ij}s^2) - \sum_i \sum_j x_i x_j f_i(s) f_j(s) \times 4\pi R_j^3 V^{-1} \{ \sin(R_j s) - R_j s \cos(R_j s) \} (R_j s)^{-3} \times \exp(-B_j s^2). \quad (3)$$

Первая часть уравнения относится к взаимодействиям на коротких расстояниях, характеризующихся расстоянием  $r_{ij}$ , температурным фактором  $b_{ij}$  и количеством парных взаимодействий  $n_{ij}$  между атомами  $i$  и  $j$ . Вторая часть уравнения соответствует взаимодействию между сферическим объемом и непрерывной электронной плотностью, находящейся за этим объемом;  $R_j$  – радиус сферического объема вокруг  $j$ -го атома, а  $B_j$  – параметр, описывающий ослабление континуума электронной плотности. Математическим критерием соответствия функций служил фактор расхождения, рассчитанный по методу наименьших квадратов в каждой точке структурных функций.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены экспериментальные ФРП исследованных растворов. Первый пик при 0.255 нм отражает взаимодействие катиона с его первой координационной сферой  $\text{Pt}^{3+}-\text{OH}_2$ . Кроме того, в него вносят свой вклад характеристические расстояния между соседними молекулами воды при  $\sim 0.285$  нм. Так как вклад от этих расстояний с разбавлением закономерно увеличивается, пик в наиболее разбавленном растворе мольного соотношения 1 : 80 смещается в сторону больших значений до 0.265 нм. Плечо с правой стороны первого пика обусловлено расстояниями от анионов до гидратирующих молекул воды  $\text{Cl}^- - \text{OH}_2$ , составляющими обычно  $\sim 0.310$  нм. Второй пик при 0.480 нм также включает в себя вклады от нескольких типов межчастичных расстояний. Во-первых, это расстояния между молекулами воды по ребру тетраэдра в квазитетраэдрической сетке растворителя при  $\sim 0.450$  нм. Увеличение вклада от развития собственной структуры растворителя с разбавлением приводит к смещению пика в сторону меньших расстояний.



**Рис. 1.** Экспериментальные функции радиального распределения (точки) водных растворов хлорида празеодима при различных мольных соотношениях (1 – 1 : 14 (насыщенный), 2 – 1 : 20, 3 – 1 : 40, 4 – 1 : 80) и теоретические функции (сплошные линии), рассчитанные для оптимальных моделей; ФРР представлены в форме  $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ .

В него также вносит свой вклад расстояние от катиона до второй координационной сферы  $\text{Pr}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_{II}$  при  $\sim 0.460$  нм. Наличие плеча у второго пика на ФРР насыщенного раствора, которое размывается с разбавлением, возможно, является следствием формирования неконтактных ионных пар.

Широкое гало, начинающееся у насыщенного раствора при 0.70 нм и перерастающее в пик у более разбавленных растворов, обусловлено различными типами взаимодействий на больших расстояниях, поэтому не ставилась задача извлечения из него количественной информации.

В соответствии с проведенной интерпретацией экспериментальных пиков и литературной информацией, первичная структурная модель для насыщенного раствора представляла собой катион, гидратированный девятью молекулами воды, с расстояниями до шести экваториальных молекул 0.248 нм, а с расстояниями до трех аксиальных молекул – 0.260 нм. Кроме того, катион имел вторую координационную сферу из шести молекул воды на расстоянии 0.460 нм. Анионы образовывали гидратную сферу из шести молекул воды на расстоянии 0.310 нм. Расчеты не привели к удовлетворительному соответствию рассчитанной и экспериментальной функций. Пики на теоретической ФРР были завышены по интенсивности по сравнению с экспериментальной, и пер-

вый максимум на ФРР был смещен в сторону меньших расстояний.

Следующая модель включала катион, имеющий в ближнем окружении лишь шесть молекул растворителя. Количество молекул воды в ближнем окружении иона  $\text{Cl}^-$  и во второй координационной сфере иона  $\text{Pr}^{3+}$  было уменьшено до четырех. Так как рассчитанные для предыдущей модели функции не соответствовали также и второму максимуму на экспериментальной ФРР, в новую модель включена неконтактная ионная пара с расстоянием  $\text{Pr}^{3+} - \text{Cl}^-$  равным 0.490 нм. Расчетная функция показала лучшее соответствие с экспериментальной в сравнении с первой моделью. Однако максимум и интенсивность второго пика по-прежнему не совпадали на теоретической и экспериментальной ФРР. Далее в модель был включен неконтактный ионный ассоциат, состоящий из катиона и двух входящих в его вторую координационную оболочку с противоположных сторон анионов. Оптимизация модели привела в итоге к окончательному варианту, соответствие функций для которого показано на рис. 1, а параметры приведены в табл. 1. Анализ модели показывает, что в насыщенном растворе катион образует первую координационную сферу из шести молекул воды на расстоянии 0.253 нм. Сформирован неконтактный ионный ассоциат типа  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O} - \text{Pr}^{3+} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-$  с расстоянием  $\text{Pr}^{3+} - \text{Cl}^-$ , рав-

**Таблица 1.** Основные структурные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах хлорида празеодима, полученные из оптимальных моделей

Тип взаимодействия	Мольное соотношение							
	1 : 14 (насыщенный)		1 : 20		1 : 40		1 : 80	
	$r_{ij}$	$n_{ij}$	$r_{ij}$	$n_{ij}$	$r_{ij}$	$n_{ij}$	$r_{ij}$	$n_{ij}$
Pr <sup>3+</sup> —O	0.253	6.2	0.248	6.0	0.248	6.0	0.250	6.0
			0.263	1.4	0.263	2.9	0.265	3.0
Pr <sup>3+</sup> —O <sub>II</sub>	0.458	4.2	0.460	6.0	0.468	10.0	0.470	14.4
Cl <sup>-</sup> —O	0.310	3.3	0.315	4.3	0.320	6.0	0.320	7.0
Pr <sup>3+</sup> —Cl <sup>-</sup>	0.484	2.0	0.490	2.1	0.503	1.7	0.506	1.4

Обозначения:  $r_{ij}$  — межчастичное расстояние, нм;  $n_{ij}$  — количество парных взаимодействий на данном расстоянии.

ным 0.484 нм. Вторая координационная сфера катиона состоит только из четырех молекул воды, а анион гидратирован лишь тремя молекулами растворителя. Такое малое количество молекул воды объясняется дефицитом растворителя в насыщенном растворе и образованием ионного ассоциата.

Далее в качестве базовой модели для раствора с соотношением PrCl<sub>3</sub> : 20 H<sub>2</sub>O в расчеты был взят вариант, полученный как оптимальный для насыщенного раствора с надлежащим изменением концентраций. Теоретическая ФРП не показала желаемого соответствия с экспериментальной функцией. Пики на рассчитанной функции были менее интенсивными, чем на экспериментальной. Это означало необходимость увеличения в модели количества молекул растворителя около ионов. В результате было установлено, что координационная сфера катиона помимо шести молекул воды на ближнем расстоянии в 0.248 нм включает еще в среднем 1.4 молекулы растворителя на более дальнем расстоянии 0.263 нм. Ионный ассоциат из трех ионов по-прежнему определяет структуру системы. Количество молекул воды во второй координационной сфере катиона и в гидратной сфере аниона незначительно увеличивается.

Последующие подборы структурных моделей для более разбавленных растворов определили тенденции в изменении ближнего окружения ионов. Так, оптимальная модель, установленная для раствора мольного соотношения 1 : 40, отличалась от полученной для более концентрированного раствора следующим. В первую координационную сферу катиона на более дальнем расстоянии 0.263 нм вошли уже ~3 молекулы растворителя. Количество молекул воды во второй координационной оболочке катиона увеличилось до 10. Анионы гидратированы шестью молекулами воды на расстоянии 0.320 нм. При этом уменьшилось среднее количество анионов, входящих в ионный ассоциат.

Модель, полученная для раствора мольного соотношения 1 : 80, в основных деталях схожа с предыдущей моделью. Можно предположить, что структура раствора при разбавлении от 1 : 40 до 1 : 80 существенно не изменилась.

В результате можно сделать следующие выводы. В разбавленном водном растворе хлорида празеодима катион формирует координационную сферу в виде трехшапочной тригональной призмы, что хорошо согласуется с данными [5]. В системе сформированы неконтактные ионные пары. Увеличение концентрации раствора от 0.68 до 3.40 моль/л ведет к тому, что количество молекул воды в первой координационной сфере иона Pr<sup>3+</sup> уменьшается от девяти до шести. Координационную сферу при этом покидают молекулы растворителя, находящиеся в “шапочном” положении. Количество молекул воды во второй координационной сфере катиона также уменьшается от 14.4 до 4.2 при уменьшении расстояния Pr<sup>3+</sup>—O<sub>II</sub> от 0.470 до 0.458 нм. При этом в растворе усиливается ионная ассоциация, проявляющаяся в том, что во вторую сферу иона празеодима входит второй ион хлора, формируя ионный тройник. Гидратная оболочка аниона, состоящая в разбавленном растворе из семи молекул растворителя, уменьшается до трех молекул. Следует также отметить, что тенденция в изменении структурных параметров с ростом концентрации, а именно переход неконтактных ионных пар в более сложные ассоциаты, в растворах хлорида празеодима сходна с установленной для других растворов хлоридов лантаноидов. Аналогичный эффект наблюдается у всех исследованных катионов лантаноидов, например, у иона Sm<sup>3+</sup>, как представителя середины ряда [14]. Отличие состоит в том, что у тяжелых ионов лантаноидов количество молекул воды в первой координационной сфере в разбавленных растворах близко к восьми, что объясняется эффектом лантаноидного сжатия. Примером могут служить растворы хлорида лютеция, как крайнего представителя ряда [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habenschuss H., Spedding F.H.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 8. P. 3758.  
<https://doi.org/10.1063/1.437928>
2. *Yamaguchi, T., Tanaka S., Wakita H. et al.* // Z. Naturforsch. 1991. V. 46 A. № 1–2. P. 84.  
<https://doi.org/10.1515/zna-1991-1-213>
3. *Solera J.A., Garcia J., Proietti M.G.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 5. P. 2678.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.2678>
4. *Ishiguro S.-I., Umebayashi Y., Kato K. et al.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 24. P. 3607.  
<https://doi.org/10.1039/A806967K>
5. *Persson I., D'Angelo P., De Panfilis S. et al.* // Chemistry. A European Journal. 2008. V. 14. № 10. P. 3056.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200701281>
6. *Rudolph W.W., Irmer G.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 4235.  
<https://doi.org/10.1039/C7DT00008A>
7. *Duvail M., Spezia R., Vitorge P.* // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. № 5. P. 693.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.200700803>
8. *Duvail M., Vitorge P., Spezia R.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 10. P. 104501.  
<https://doi.org/10.1063/1.3081143>
9. *Passler P.P., Rode B.M.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 642. P. 12.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.065>
10. *Yaita T., Narita H., Suzuki Sh. et al.* // J. Radioanalyt. Nuclear Chem. 1999. V. 239. № 2. P. 371.
11. *Allen P.G., Bucher J.J., Shuh D.K. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 3. P. 595.
12. *Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 42.
13. *Johansson G., Sandström M.* // Chem. Scripta. 1973. V. 4. № 5. P. 195.
14. *Смирнов П.Р., Гречин О.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 455.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617040192>
15. *Смирнов П.Р., Гречин О.В., Критский И.Л.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 4. С. 644.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024415040238>