

большой вязкости $\omega_e^2 \tau_1^2 \gg 1$ (ω_e — частота обменного взаимодействия), где выражение для ширины линии в растворах сводится к результату для твердых тел и влияние обмена учитывается корреляционной функцией $e^{-\omega_e^2/2\omega_e^2}$ (ω_e — резонансная частота), т. е. при условии $\omega_e^2 \tau_1^2 \gg 1$ ширина линии не зависит от вязкости (давления); очевидно, это имеет место для зависимости $\Delta H(P)$ при $M \geq 4$. Изменение ширины с давлением при $M = 0,12$ невелико ($\Delta H_0 - \Delta H_P \approx \approx 3\theta$), причем, как видно из концентрационной зависимости, здесь роль обменных взаимодействий мала. Для такой концентрации ширину линии можно объяснить

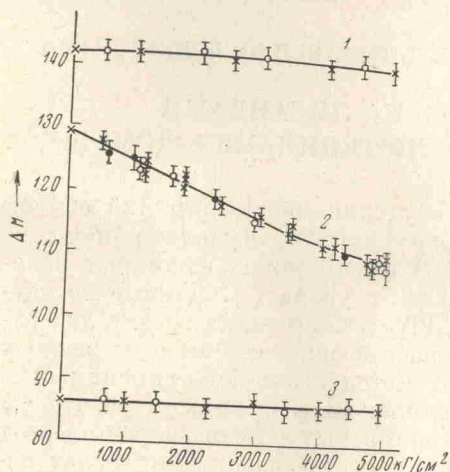


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ширины линии водного раствора нитрата меди от давления. 1 — 0,12 М; 2 — 1 М; 3 — 4 М

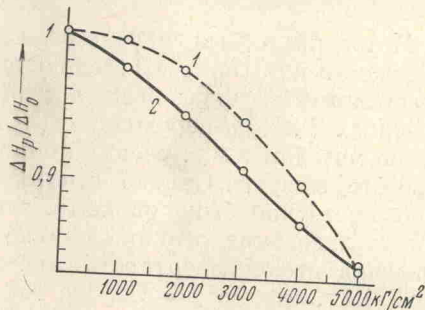


Рис. 2

Рис. 2. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимость $\Delta H_P / \Delta H_0$ ширины линий э.п.р. водного раствора нитрата меди ($M = 1$) от давления

совместным действием механизмов релаксации Кивелсона — Аткинса (7)

$$\Delta H = \frac{0,234 \cdot 10^{-24}}{r^3} (\Delta g_{\parallel}^2 + 2\Delta g_{\perp}^2) \frac{I}{\eta}$$

и Кивелсона — Мак-Коннела (5)

$$\Delta H = (a_1 + a_2 m_I + a_2 m_I^2) \sim \eta/T,$$

где $\Delta g_{\alpha} = 2,0023 - g_{\alpha}$; g_{\parallel} и g_{\perp} — главные значения g -тензора, m_I — проекция ядерного квантового числа, a_1, a_2, a_3 — параметры, зависящие от анизотропии зеemanовского и сверхтонкого взаимодействий и корреляционно-временного вращательного броуновского движения комплекса

$$\tau_r = \frac{4}{3} \frac{\pi \eta r^3}{T} \sim \eta/T \quad (r - \text{радиус комплекса}),$$

наблюдавшийся нами слабый эффект можно объяснить тем, что при увеличении давления возрастает вязкость раствора; кроме того, анизотропные параметры э.п.р. также могут изменяться с давлением, если допустить, что последнее способно вызывать деформацию комплекса.

Аналогичные измерения проведены нами в растворах ряда других ионов; полученные результаты будут обсуждены в другом сообщении.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Edelstein, A. Kwok, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 41, 179, 3473 (1964).
² А. И. Филиппов, Л. А. Былинская и др., ДАН, 198, № 5 (1971). ³ А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. экп., № 6 (1971). ⁴ Г. П. Вишневецкая, Теоретич. и экп. хим., 6, № 5, 698 (1970). ⁵ D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094 (1960). ⁶ П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, 1935.
⁷ P. W. Atkins, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 169 (1966).

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Э. Д. РОМАНЕНКО, Л. И. БУДАРИН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДАМИ В ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЕ ЛЮТЕЦИЯ МЕТОДОМ Я.М.Р.

Метод я.м.р. был использован при изучении многих реакций обмена лигандов в комплексных соединениях. Этим методом изучался обмен этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЕДТА) в комплексах некоторых непереходных (¹, ²), *d*-переходных (³) металлов и урана (⁴). Данные по изучению методом я.м.р. реакций обмена ЕДТА в комплексах р.з.э. в литературе отсутствуют. Однако, основываясь на имеющихся немногочисленных работах, можно было ожидать, что этот метод окажется применимым и для исследования реакций обмена в комплексах р.з.э. Так, в работе (⁵) показана неэквивалентность протонов ацетатных групп в комплексах $LnEDTA^-$, где $Ln^{3+} = Ce, Pr, Nd, Sm$. Это обстоятельство позволяет надеяться, что при определенных условиях (например, при повышении температуры) можно наблюдать обмен между неэквивалентными положениями.

Целью настоящей работы было изучение реакции обмена иона этилендиаминтетраацетата с этилендиаминтетраацетатом лютеция методом я.м.р. Спектры я.м.р. записывали на приборе JNM-C60L (рабочая частота 60 Мгц) с полевой разверткой. В качестве внутреннего эталона для измерения химических сдвигов использован бензол. Исследование проводилось в водном растворе. В работе использовались: азотнокислый лютеций и двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты марки ч.д.а.

Так как обмен лигандами предполагает наличие свободного ЕДТА в растворе, то эксперимент выполнен при соотношении реагирующих компонентов 1:3 (концентрация нитрата лютеция 0,02 мол/л, концентрация ЕДТА 0,06 мол/л) и при pH 9,7. В литературе есть указания на возможность образования в этих условиях комплекса состава 1:2 (⁶, ⁷), на это же указывает и изменение спектров поглощения в видимой области растворов хлорида неодима при изменении концентрации ЕДТА.

На рис. 1 показаны спектры я.м.р. раствора, содержащего 0,06 мол/л ЕДТА и 0,02 мол/л $Lu(NO_3)_3$ (pH 9,5) при различных температурах. Положение сигналов *a* и *b* в спектре раствора ЕДТА, не содержащего лютеция и имеющего такие же температуру и pH. Сигналы *a* и *b* смещены в сторону слабых полей. Сигнал *b* представляет собой квартет, однако при низкой концентрации ЕДТА, как в нашем случае, в спектре проявляются только две наиболее интенсивные компоненты этого квартета.

Из рис. 1 видно, что повышение температуры приводит к постепенному слиянию расщепленных сигналов. Слияние сигналов происходит вследствие быстрого (в шкале времен я.м.р.) обмена ядер между магнитно неэквивалентными положениями (⁸). В том случае, когда расстояние между расщепленными сигналами соизмеримо с их шириной, скорость обмена ($1/\tau$) может быть определена следующим образом (⁹):

$$1/\tau = \pi \Delta\nu_0 \sqrt{2(1 - \Delta\nu^2/\Delta\nu_0^2)},$$