

A szolvatáció vizsgálata antimon-pentaklorid és ón-tetrahalogenidek megfagyasztott oldatainak Mössbauer-spektruma alapján

VÉRTES ATTILA, BURGER KÁLMÁN* és NAGY SÁNDOR

Az oldószerek jellemzésére számos kutatócsoport vizsgálja az oldószerek tulajdonságai [Gutmann-féle donicitás (DN), dielektromos állandó (ϵ) és Goldanskii-féle szolvatálóképesség (SP)] és a szolvátkomplex képződése és tulajdonságai közötti összefüggést¹⁻⁹.

Az oldószermolekulák koordinációja megváltoztatja az oldott ionok elektronszerkezetét, illetve annak szimmetriáját, a disszociációs viszonyokat az oldatban stb. E változások jelentős mértékben függenek az oldószerek tulajdonságaitól. Az oldószerek donicitásának növekedésével pl. a szolvátkomplexek kovalenciája nő, a dielektromos állandó növekedése a heterolitikus disszociációnak kedvez az oldatban.

Miután a Mössbauer-paraméterek információt szolgáltatnak a Mössbauer-atomok elektronszerkezetére (az elektronsűrűsége, a mag helyén és az elektrónhéj szimmetriájára), ilyen atomokat tartalmazó oldatok gyorsfagyasztása útján előállított jég Mössbauer-vizsgálata felvilágosítást nyújt a szolvatált ionok elektronszerkezetére, a szolvátkomplexek stabilitására és szimmetriájára és így közvetve az oldószerek donortulajdonságaira.

Goldanskii és munkatársai¹⁰ dibutil-ón-klorid különböző oldószerekkel készült oldataiban mért kvadrupólusfelhasadás-értékek alapján definiálták az oldószerekre jellemzőnek tartott „solvating power” (SP) értéket. Burger, Vértes és Czako¹¹ nagy spinszámú vas(II)sók oldataiban mutatták ki az oldószereknek a Mössbauer-paraméterekre gyakorolt hatását. Egyik vizsgálatsorozat sem tükrözött azonban egyértelmű összefüggést a Mössbauer-paraméterek és az oldószerek kalorimetriás mérésével vagy más egyensúlyvizsgálatokkal meghatározott donicitása között. Ezért indokoltnak látszik e problémakör további tanulmányozása.

Gutmann⁷ kalorimetriás vizsgálatai nyomán az antimon-pentaklorid ideális referenciaakceptornak bizonyult az oldószerek donicitásának vizsgálatára. Számos oldószerekben való jó oldékonyságuk, viszonylag nagy kovalenciájuk és a Mössbauer-effektus jó mérhetősége miatt az ón(IV)-tetrahalogenidek alkalmasnak tűnnek a szolvatációnak a Mössbauer-spektruskópiával történő követésére.

A fentiek alapján célul tűztük az antimon-pentaklorid, az ón-tetraiodid és az ón-tetraklorid Mössbauer-vizsgálatát különböző oldószerekkel készült gyorsfagyasztott oldataikban. Első eredményeinket az alábbiakban foglaljuk össze.

Kísérleti rész

Méréseinket szilárd, tisztított SnI_4 -dal, vízmentes SnCl_4 -dal és SbCl_5 -dal, továbbá p. a. minőségű, víztelenített oldószerekkel végeztük.

Az SbCl_5 és SnCl_4 oldatok koncentrációja ~ 1 mól/1000 g oldószerek volt, az SnI_4 -oldatok esetén $\sim 0,1$ mól/1000 g oldószerek koncentrációjú oldatokat használtunk. (Vizsgálataink szerint ilyen határok között a koncentrációváltozás hatása az izomer eltolódásra nem haladta meg a mérés hibáját.) A kis koncentrációjú SnI_4 -oldatokhoz 90%-ra dúsított ^{119}Sn -t használtunk.*

Az alkalmazott Mössbauer-mérőberendezést korábbi közleményünkben ismertettük¹².

Mössbauer-forrás: BaSnO_3 , illetve CaSn(Sb)O_3 volt.

Az ón esetében csak az abszorbenst, az antimonmérések során azonban az abszorbenst és a sugárforrást egyaránt folyékony nitrogén hőmérsékletén tartottuk.

Az eredmények és értékelésük

Mérési eredményeinket az oldószerek DN- és ϵ -értékeivel együtt az 1. táblázatban foglaltuk össze. (Példaként egy-egy tipikus ón-tetraklorid- és antimon-pentaklorid-oldatra vonatkozó ábrát közlünk.)

Az SbCl_5 szerves oldószerekkel készült gyorsfagyasztott oldatában a visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpció valószínűsége a szokásosnál is kisebbnek bizonyult (mintegy 2%, folyékony nitrogén hőmérsékletén), ezért az izomer eltolódás meghatározásának pontossága $\pm 0,25$ mm/s volt (1. ábra).

* Az $^{119}\text{SnI}_4$ készítéséért ez úton is köszönetet mondunk Gaizer Ferenc kandidátusnak és a Mössbauer-mérésekben való értékes közreműködéséért Suba Lászlónénak.

¹² Soós J. és Vértes A.: Magy. Kém. Folyóirat, 74. 690. 1968.

* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

¹ I. Linqvist, M. Zackrisson: Acta Chem. Scand., 14. 453. 1960.

² W. B. Person, W. C. Golton and A. I. Popov: J. Amer. Chem. Soc., 85. 891. 1963.

³ R. S. Drago, V. A. Mode, J. G. Kay and D. L. Lydy: J. Amer. Chem. Soc., 87. 5010. 1965.

⁴ T. F. Bolles and R. S. Drago: J. Amer. Chem. Soc., 88. 3921. 1966.

⁵ V. Gutmann, A. Steinger und E. Wychera: Mh. Chem., 87. 460. 1966.

⁶ V. Gutmann: Coord. Chem. Revs., 2. 239. 1967.

⁷ V. Gutmann: Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions. Springer Verlag Wien, New York, 1968.

⁸ K. Burger, B. Zelei, G. Szántó-Horváth and Tran Thi Binh: J. Inorg. Nucl. Chem., 33. 2573. 1971.

⁹ K. Burger, E. Papp-Molnár, G. Szántó-Horváth and Tran Thi Binh: III. Conf. Coord. Chem. Smolenice, 1971.

¹⁰ V. J. Goldanskii, O. Yu. Okhlobystih, V. Ya. Rochev and V. V. Khrapov: Organometal. Chem., 4. 160. 1965.

¹¹ K. Burger, A. Vértes and I. Nagy-Czako: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 63. 115. 1970.

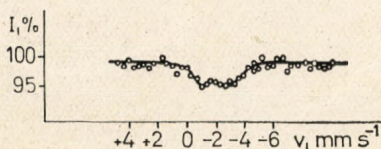
1. táblázat

Gyorsfagyasztott oldatok Mössbauer-paramétereit és az oldószerek donicitása (DN) és dielektromos állandója (ϵ)

Referencia-akceptor	Oldószer	Izomer eltolódás, mm/s	Vonal-szélesség, mm/s	DN	ϵ
SbCl ₅	Dimetil-formamid	-1,9 ± 0,2	3,0 ± 0,25	26,6	36,1
	Tributil-foszfát	-2,2 ± 0,2	3,0 ± 0,25	23,7	6,8
	Acetonitril	-2,6 ± 0,2	3,0 ± 0,25	14,1	38,0
SnCl ₄	Dimetil-szulfoxid	0,32 ± 0,08	1,18	29,8	45,0
	Dimetil-formamid	0,29 ± 0,08	1,11	26,6	36,1
	Tributil-foszfát	0,24 ± 0,08	1,50	23,7	6,8
	Acetonitril	0,64 ± 0,08	1,19	14,1	38,0
	SnCl ₄ oldószer nélkül	0,83 ± 0,08	1,02		
SnI ₄	Dimetil-szulfoxid	0,48 ± 0,08	1,37	29,8	45,0
	Dimetil-formamid	0,51 ± 0,08	1,81	26,6	36,1
	Etanol	0,40 ± 0,08	1,25	30,4	24,3
		1,09			
	Tributilfoszfát	± 0,08	1,60	23,7	6,8
		1,50			
	Szén-tetraklorid	1,60 ± 0,1	1,25	0	2,2
	SnI ₄ oldószer nélkül	1,47 ± 0,05	0,98		

Az 1. táblázat adatai alapján mégis megállapítható, hogy az antimon izomer eltolódása és az oldószerek donicitása között (DN) kapcsolat van.

Az oldószer donicitásának növekedése az antimon izomer eltolódásának növekedését eredményezi, ami az elektronsűrűség csökkenését indikálja



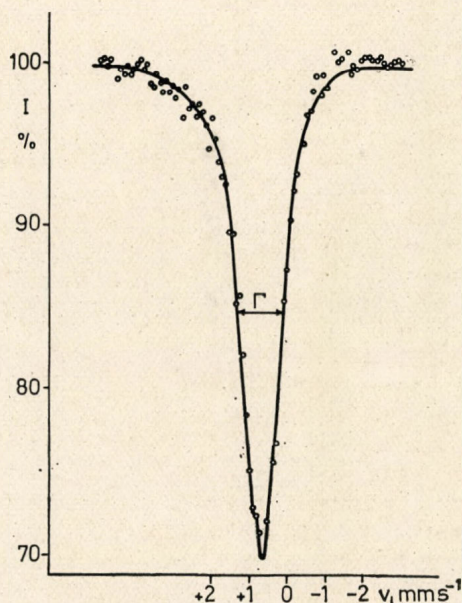
1. ábra

Az antimon-pentaklorid tributil-foszfátos gyorsfagyasztott oldatának Mössbauer-színképe folyékony nitrogén hőmérsékleten

az antimonmag helyén. A koordinálódott oldószermolekulák donicitásának növekedése ui. növeli az elektronsűrűséget az s-elektronokat árnyékoló d- és p-pályákon, ami a mag helyén az elektronsűrűség csökkenését és ezzel az izomer eltolódás növekedését okozza.

A SnI₄ és SnCl₄ vegyületekben a mag helyén nincs elektromos térgradiens, tehát a kvadrupólusfelhasadás értéke 0. A lefagyasztott oldatok Mössbauer-spektrumainak vonalszélessége és a vonalak alakja (2. ábra) azonban arra utal, hogy valamilyen, a Mössbauer-vonal kiszélesedését okozó hatás jelentkezik. [A BaSnO₃ sugárforrás β- (fehér) ónra vonatkozó félértékszélessége: $\Gamma = 0,9$ mm/s.] Ez a vonalkiszélesedés azzal magyarázható, hogy a mérésekhez alkalmazott koncentrációtartományban az ón-tetrahalogenidek lépcsőzetes disszociációja¹³ következtében az oldatban többféle szolvát van egymás mellett egyensúlyban és az ezeknek megfelelő Mössbauer-vonalak szuperpozíciója eredményezi a viszonylag nagy Γ -értéket.

¹³ F. Gaizer and M. T. Beck: J. Inorg. Nucl. Chem., 29. 21. 1967.



2. ábra

Az ón-tetraklorid acetonnitriles gyorsfagyasztott oldatának Mössbauer-színképe folyékony nitrogén hőmérsékleten

A nagy félértékszélesség és a Mössbauer-spektrumok viszonylag bonyolult alakja lerontja δ meghatározási pontosságát ($\pm 0,08$ mm/s), ami megnehezíti, de nem gátolja meg az oldószerek hatására az izomer eltolódásban bekövetkező változások értékelését.

Az 1. táblázatból látható, hogy az ón-tetrahalogenidek esetében a korreláció az izomer eltolódások és a donicitásértékek között közel sem olyan egyértelmű, mint az antimon-pentaklorid esetében. Az ón-tetraklorid izomer eltolódása a megfagyasztott dimetil-szulfidos, dimetil-formamid és tributil-foszfátos oldatban a kísérleti hibán belül megegyezik, az ón-tetraiodid esetében a dimetil-szulfidos, dimetil-formamid és alkoholos oldatban mért izomereltolódás-értékek egyeznek meg.

A felsorolt oldószerek Gutmann-féle donicitása 20 és 30 közé esik. Az oldószerek donicitásának további csökkenése mindkét önvegyületnél az izomer eltolódás növekedését okozza, ami az elektronsűrűség növekedését indikálja az ónmag helyén. Az ón-tetrakloridnál az acetonitriles oldatban, az ón-tetraiodidnál a tributil-foszfátos és szén-tetrakloridos oldatban jelentkezett ez a hatás. (Hangsúlyozandó, hogy utóbbi két oldószerek kis dielektromos állandójú, míg az acetonitril dielektromos állandója nagy.)

A halogenidnek hatását az ón elektronszerkezetére a megfagyasztott oldatokban jól mutatja, hogy a kétféle ón-halogenid azonos oldószerekkel készült oldataiban mért izomereltolódás-értékek mindegyik rendszerben a hibahatárnál nagyobb különbségeket mutattak. Ez arra utal, hogy legalább egyik önvegyület esetében a halogenid még az olyan nagy dielektromos állandójú és donicitású oldószerekkel készült oldatban is, mint a dimetil-szulfoxid, szerepel az ón koordinációs szférájában.

Az 1. táblázatban közölt adatokból látható, hogy kétségtelenül korreláció van az oldószerek donicitása és az izomereltolódás-értékek között. Az izomereltolódás-értékekre azonban több más, a referenciaakceptor elektronszerkezetét befolyásoló tényező — így az oldószerek dielektromos állandója által befolyásolt disszociációs reakciók stb. — is jelentős hatást gyakorolnak.

Goldanskii⁹ a Mössbauer-kvadrupólusfelhasadás értékek alapján definiált SP-értékeit az oldószerek DN- és ϵ -értékeivel összevetve (2. táblázat) látható, hogy az SP-értékek elsősorban a dielektromos állandóval és nem a donicitással állnak korrelációban (bár erre a szerzők nem utalnak). Feltételezhető,

2. táblázat

Oldószerek Goldanskii-féle SP-értéke, donicitása és dielektromos állandója

	SP	DN	ϵ
Dietiléter	1	19,2	4,3
Dietoxi-etán	6		
Tetrahydrofuran	7	20	7,6
Dimetiléter	10		
Hexametil-foszforamid	15,5	38,8	30,0
Dimetil-formamid	16	26,6	36,1
Dimetil-szulfoxid	18	28,8	45,0

hogy a nagyobb dielektromos állandójú oldószerek a dibutil-ón-klorid klórjának szolvatációja és ezzel az ón-klór kötés polárisságának növelése útján növeli az elektronsűrűség térgradiensét az ón helyén.

A Mössbauer-paraméterek és az oldószerek donicitása közötti korreláció egyértelműbb feltárása várható olyan rendszerek vizsgálatától, amelyekben biztosítjuk a dielektromos állandó közel

konstans voltát. Ezért a továbbiakban a vizsgálandó oldószereknek ugyanazon inert oldószerekkel készült elegyeiben mért Mössbauer-paraméterek összehasonlítása útján folytatjuk a szolvatáció Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatát.

A 3. táblázat a $0,02 \text{ mól}(\text{kg CCl}_4)^{-1} \text{ SnI}_4$ -ot és $1 \text{ mól}(\text{kg CCl}_4)^{-1}$ donor oldószert tartalmazó lefagyasztott oldatok Mössbauer-paramétereit tartalmazza. A CCl_4 dielektromos állandója ($\epsilon = 2,2$) meglehetősen kicsi, tehát a disszociáció mértéke az oldatokban csekély. Ily módon az ón jelentős része az $\text{SnI}_4 \cdot 2 \text{ D}$ összetételnek megfelelő szolvát formájában van jelen a rendszerben (ahol D a

3. táblázat

Az izomer eltolódás és a donicitás közti kapcsolat a $0,02 \text{ mól SnI}_4 + 1 \text{ mól D}$ összetételű oldatban kg CCl_4

Donor oldószerek	$\delta(\pm 0,08)$ mm/s	DN
Hexametil-foszforamid	0,56	38,8
Dimetil-formamid	0,65	26,6
Etil-acetát	0,96	17,1
Aceton	0,95	17,0
Acetonitril	1,04	14,1
Nitro-benzol	14,0	4,4
Szén-tetraklorid	1,60	0

donor oldószerek-molekulát jelenti). Fenti körülmények mellett a donicitás és az izomer eltolódás közötti korrelációt egyértelműen jelzik a 3. táblázatban felsorolt mérési eredmények.

Összefoglalás

Az SbCl_5 , SnCl_4 és SnI_4 különböző szerves oldószerekkel készült gyorsfagyasztott oldatainak Mössbauer-vizsgálata útján tanulmányoztuk az oldószerek hatását a Mössbauer-paraméterekre.

Kimutattuk az izomereltolódás-értékeket befolyásoló tényezőket a megfagyasztott oldatokban.

Mössbauer study of quick frozen solutions of antimony pentachloride and tin tetrahalides in nonaqueous solvents. A. Vértes, K. Burger and S. Nagy

The effect of solvents on the Mössbauer parameters was investigated by a Mössbauer study of quick-frozen solutions of SbCl_5 , SnCl_4 and SnI_4 in different organic solvents.

The factors influencing the value of the isomer shift are shown.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.

Érkezett: 1972. I. 17.