

ИОНХ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ имени Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

ИВАНОВ Александр Алексеевич

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ ИЗ ХЛОРИДОВ,
НИТРАТОВ И СУЛЬФАТОВ ОДНО, ДВУХ И ТРЕХ ВАЛЕННЫХ
МЕТАЛЛОВ

(02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1980

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии природных солей ордена Ленина Института общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР

Научные руководители:

заслуженный деятель науки и техники РСФСР
доктор химических наук, профессор И.Н.Лепешков

кандидат химических наук
старший научный сотрудник В.М.Валяшко

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор О.Я.Самойлов
кандидат химических наук, доцент Э.Г.Каров

Ведущее предприятие: Ивановский химико-технологический институт.

Автореферат разослан " 22 " апреля 1980г.

Защита диссертации состоится " 29 " мая 1980г. в 10 часов на заседании специализированного Совета К.002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ при ордена Ленина Институте общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР (Москва, Ленинский проспект, 31)

Ваши отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: П17071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР, ученому секретарю Совета.

Ученый секретарь Совета
кандидат химических наук


В.П.ДАНИЛОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Водные растворы неорганических веществ широко используются во многих современных промышленных производствах. Растворы, используемые в практике, обычно имеют высокие содержания неводных компонентов. Повышение эффективности технологических схем, развитие безотходных производств вызовут в будущем дальнейшее увеличение использования промышленности концентрированных водных растворов. В связи с этим, проблема обеспечения промышленности надежными данными по свойствам этих растворов является актуальной задачей неорганической химии.

Сложность этой задачи состоит в том, что современный уровень теории растворов не позволяет предсказывать значения каких-либо свойств концентрированных растворов и вида их зависимости от концентрации. Следовательно, остается путь накопления экспериментальных физико-химических данных и выяснения общих закономерностей изменения различных свойств.

Важным критерием справедливости и общности обнаруженных закономерностей является установление корреляций между физико-химическими свойствами растворов и особенностями их молекулярного строения.

Водно-солевые системы являются традиционным объектом применения метода физико-химического анализа. Структурные перестройки в жидкой фазе этих систем вызывают изменения вида зависимостей физико-химических свойств от температуры и концентрации. Это позволяет фиксировать смену характера молекулярных взаимодействий и строения растворов в водно-солевых системах путем исследования диаграмм состав-свойство, свойство-свойство, температура-свойство.

Целью работы является установление общих закономерностей изменения различных свойств от концентрации и температуры и выяснение связи этих изменений с характером структурных перестроек в водных растворах в широком диапазоне концентраций. Для решения этого вопроса на основании литературного анализа особенностей структуры и свойств растворов в различных концентрационных зонах, с учетом запросов промышленности по численным данным свойств были сформулированы следующие конкретные задачи:

I. Исследование электропроводности растворов электроли-

тов в широком интервале концентраций вплоть до насыщенных при различных температурах и выяснение общих закономерностей поведения электропроводности в растворах разнотипных электролитов, а также в смешанных растворах.

2. Выяснение вида концентрационной зависимости времени спин-решеточной релаксации различных ядер в концентрированных растворах электролитов.

3. Исследование процессов межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах методом спектрофотометрии $Co(II)$

4. Выяснение структурных особенностей растворов электролитов в различных концентрационных зонах с привлечением модельных представлений, собственных и литературных данных по свойствам растворов.

Научная новизна. В результате проведенных исследований было показано, что поведение ряда свойств в разбавленных и концентрированных растворах электролитов различно. Изменения вида зависимостей свойств происходит в узкой области концентраций - переходной области, которая разделяет всю область существования жидких растворов на разбавленные с водоподобной упорядоченностью и концентрированные с расплавоподобной упорядоченностью. Переходной области концентраций соответствуют экстремумы на концентрационных зависимостях удельной электропроводности, молекулярной вязкости и произведения $T_1 \cdot C$. Установление структурной природы этих экстремумов позволило впервые установить концентрации переходной области в растворах разнотипных электролитов, что дает возможность прогнозировать вид зависимостей ряда свойств водно-солевых систем.

Практическая значимость работы. Экспериментальные данные по электропроводности растворов хлоридов, нитратов и сульфатов щелочных металлов включены в каталог, который предназначен для внедрения кондуктометрического метода автоматического контроля состава жидких сред в новых технологических процессах химических производств. Прикладное значение имеют специальные исследования по электропроводности стеклообразующих нитратных систем, в которых осуществляется синтез материалов для новой техники, а также разработка расчетного метода оценки величины электропроводности смешанных растворов электролитов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ и две находятся в печати.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на У Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Москва, 1976г.), на IV и V Всесоюзной Менделеевской дискуссии (Иваново, 1975г., Ленинград, 1978г.), на конференциях молодых ученых ИОНХ АН СССР (1974 и 1976гг.), на научных конференциях сотрудников ИОНХ АН СССР (1978 и 1979гг.), на семинаре Страслевой Научно-исследовательской лаборатории химических реактивов и препаратов БАН (София, 1976г.)

Объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов и приложения, содержит 145 страниц машинописного текста, 34 рисунков, 19 таблиц и список литературы, включающий 164 названий.

В первой главе рассмотрены литературные данные о структуре и свойствах водных растворов электролитов. Из обзора литературы следует, что разделение области существования жидких растворов на зоны с различными структурными характеристиками является естественным и перспективным при исследовании свойств и структуры растворов в широкой области концентраций и может быть использовано для проверки различных модельных представлений. Однако, выделение структурных зон имеет, в большинстве случаев, произвольный характер и не подтверждается всесторонним анализом экспериментальных данных, завися от модельных представлений авторов.

Анализ термодинамических, кинетических свойств растворов, а также спектральных и дифракционных данных показал, что некоторые из них имеют различные концентрационные и температурные зависимости в области разбавленных и концентрированных растворов. Наиболее перспективными для выделения границ структурных зон в растворах являются кинетические свойства и спектральные характеристики.

Во второй главе описана методика и результаты экспериментального определения электропроводности в растворах хлоридов, нитратов и сульфатов щелочных металлов, а также $MgCl_2$, $AlCl_3$, $CaCl_2$ и $InCl_3$ в широкой области концентраций вплоть до насыщенных растворов при различных температурах и обсуждается общий вид зависимости удельной электропроводности и

энергии активации электропроводности от концентрации. Измерения электропроводности проводили в U-образных стеклянных ячейках с платиновыми электродами, используя обычную схему моста переменного тока, на частотах 10-20 кГц.

Для исследования электропроводности растворов с концентрациями солей выше, чем насыщенные растворы при комнатной температуре использовали прибор, состоящий из основной емкости с мешалкой, куда загружалась соль и вода и U-образной ячейки, через которую можно было просасывать жидкость из основной емкости. Такое устройство гарантировало измерение проводимости при заданной концентрации, что можно было контролировать, отбирая пробу раствора из ячейки, и позволяло определять растворимость и электропроводность насыщенных растворов одновременно. Ячейки термостатировались с точностью $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Анализ ошибок эксперимента показал, что относительная погрешность в определении удельной электропроводности составляла $\pm 0,5\%$.

Пример результатов наших измерений концентрационной зависимости удельной электропроводности приведен на рис. I.

Характерным свойством изотерм удельной электропроводности является наличие максимума, который проявляется в том случае, если электролит образует достаточно концентрированные растворы.

Данные табл. I позволяют установить зависимость концентрации максимумов от заряда ионов их гидратации и температуры.

При увеличении заряда ионов (в ряду Li^+ , Mg^{+2} , Al^{+3}) и их гидратации (при переходе от Cs^+ к Li^+) максимум смещается в сторону меньших концентраций. Увеличение температуры сдвигает максимум в сторону больших концентраций.

Анализ топологии диаграмм электропроводность-концентрация позволяет утверждать, что максимум является обязательным свойством изотерм удельной электропроводности растворов в системах вода-электролит.

Из табл. 2, в которой представлены как наши, так и литературные данные по концентрациям максимумов на изотермах удельной электропроводности растворов в системах вода-соль, видно, что имеется достаточное количество экспериментальных примеров наличия максимума электропроводности. Кроме того,

Таблица I

Концентрации растворов электролитов, соответствующие максимуму удельной электропроводности при различных температурах[†]

Электролит	Концентрация, г-экв/1000 мол H ₂ O		
	25°C	50°C	75°C
LiCl	118	120	125
RbCl	-	-	180
CsCl	180	180	180
LiNO ₃	115	117	120
NaNO ₃	150	170	195
KNO ₃	-	-	200
RbNO ₃	-	185	185
Li ₂ SO ₄	76	82	88
Na ₂ SO ₄	94	114	-
Cs ₂ SO ₄	142	146	148
MgCl ₂	92	100	106
AlCl ₃	72	78	84

[†] Проверк показывает, что при данной температуре растворимость электролита в воде недостаточна для возникновения максимума.

максимум имеет место в водных растворах сильных и слабых кислот и гидроксидов. Отсутствие максимумов на изотермах ряда систем связано лишь с недостаточной растворимостью электролита в воде. Однако, если изменением температуры или получением пересыщенных растворов удастся увеличить растворимость, то на изотермах удельной электропроводности обязательно появятся максимумы.

Примером может служить система Na₂SO₄-H₂O, в которой на изотерме 25°C максимум имеет место лишь в пересыщенных растворах, а на изотерме 33°C - в ненасыщенных растворах (рис. I).

Ассоциация и комплексообразование в растворах вызывает значительное падение величин удельной электропроводности. Из сравнения концентраций максимумов для слабых и сильных электролитов следует, что электропроводность растворов слабых

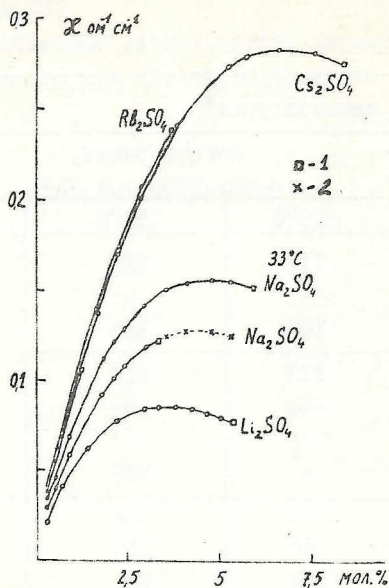


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности сульфатов щелочных металлов при 25°C
 1 - насыщенные растворы, 2 - пересыщенные растворы

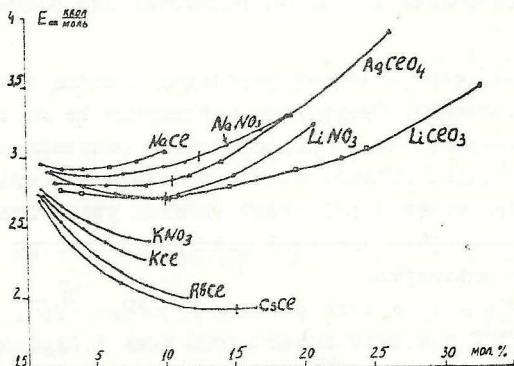


Рис. 2. Энергии активации электропроводности I:I электролитов в интервале температур 25 - 75°C.
 На кривых указано положение максимума удельной электропроводности.

Таблица 2

Концентрации водных растворов электролитов, соответствующие максимуму удельной электропроводности

Электролит	t °C	Мол. %	Электролит	t °C	Мол. %	Электролит	t °C	Мол. %
I:I			Cs ₂ SO ₄	25	6,8	ZnBr ₂	25	3,2
LiCl	25	10,5	Na ₂ CO ₃	25	3,6	ZnI ₂	25	2,6
LiBr	25	11,1	K ₂ CO ₃	25	6,3	CdCl ₂	25	2,5
LiI	25	10,7	Rb ₂ CO ₃	25	6,9	CdBr ₂	25	3,5
LiNO ₃	25	10,3	CS ₂ CO ₃	25	5,8	UO ₂ Cl ₂	20	2,7
LiClO ₃	25	10,3	Na ₂ MoO ₄	25	4,8	UO ₂ (NO ₃) ₂	20	3,2
NaCl	-8	9,0	K ₂ MoO ₄	25	6,3	UO ₂ (ClO ₄) ₂	20	3,5
NaI	25	11,1	K ₂ WO ₄	25	5,9	2:2		
NaNO ₃	25	13,1	Na ₂ S	18	3,6	MgSO ₄	25	3,2
NaClO ₃	25	11	K ₂ S	18	6	MgCrO ₄	18	3,1
NaClO ₄	30	12	Na ₂ S ₂ O ₃	60	3,9	ZnSO ₄	25	3,6
NaSCN	30	12	Na ₂ SiO ₃	18	7,1	CdSO ₄	18	3,6
KF	18	11,7	(NH ₄) ₂ HPO ₄	25	5,5	CoSO ₄	25	3,3
KNO ₃	75	16,7	2:I			NiSO ₄	25	3
RbCl	75	15,2	MgCl ₂	25	4,5	MnSO ₄	18	2,9
RbNO ₃	75	15,6	CaCl ₂	18	5,1	UO ₂ SO ₄	20	2,6
CsCl	75	15,2	CaI ₂	0	3,8	3:I		
NH ₄ F	25	15	BaI ₂	0	3,7	LaCl ₃	25	2,9
NH ₄ NO ₃	100	19,3	Mg(NO ₃) ₂	25	4,1	AlCl ₃	25	2,3
AgNO ₃	100	21,8	Ca(NO ₃) ₂	18	3,5	GaCl ₃	25	2,3
AgClO ₄	25	11	Sr(NO ₃) ₂	25	3,1	InCl ₃	25	2,1
LiCH ₃ COO	18	4,2	FeCl ₂	18	3,7	InCl ₃	18	1,9
NaCH ₃ COO	25	6,2	CoCl ₂	18	4,4	FeCl ₃	25	2,2
KCH ₃ COO	25	9	MnCl ₂	18	3,4	In(NO ₃) ₃	25	3,5
RbCH ₃ COO	25	9,3	Cd(NO ₃) ₂	18	3,2	La(NO ₃) ₃	20	2,2
CsCH ₃ COO	25	10,2	Cu(NO ₃) ₂	18	3,1	Cr(NO ₃) ₃	0	1,9
I:2			Mn(NO ₃) ₂	18	3,7	Fe(NO ₃) ₃	0	1,9
Li ₂ SO ₄	25	3,8	Co(NO ₃) ₂	18	3,1			
Na ₂ SO ₄	25	4,8	Ni(NO ₃) ₂	18	3,7			
			Zn(NO ₃) ₂	0	3,1			
			ZnCl ₂	25	5			

электролитов на несколько порядков меньше, чем сильных, однако положение максимумов находится в области концентраций, типичных для сильных электролитов, причем, концентрации максимумов в растворах слабых электролитов закономерно уменьшается с увеличением размеров гидрофобных частей молекул слабого электролита.

Концентрации максимумов в растворах, в которых идут процессы комплексообразования (например, галогениды Co^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Jn^{+3}) находятся в той же области концентраций, что и для электролитов, не склонных к комплексообразованию (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3}).

Уменьшение заряда и числа ионов при одновременном увеличении размеров частиц, происходящее при ассоциации и комплексообразовании, определяет протекание двух противоположно направленных и компенсирующих процессов изменения гидратации, что позволяет объяснить малое влияние ассоциации и комплексообразования на положения максимумов в растворах водно-электролитных систем.

Из температурной зависимости удельной электропроводности были рассчитаны энергии активации электропроводности, рис. 2.

Анализ наших и литературных данных, а также специальные исследования температурной зависимости удельной электропроводности растворов Na_2SO_4 показал, что величины $E_{ак.}$, рассчитанные по уравнению Аррениуса, непрерывно уменьшаются с ростом температуры. Поэтому для корректного сравнения концентрационных зависимостей $E_{ак.}$ в растворах различных электролитов необходимо, чтобы они были вычислены для одного и того же интервала температур.

Из рис. 2 видно, что в области разбавленных растворов $E_{ак.}$ могут иметь различный наклон в зависимости от гидратации ионов и действия ионов на структуру воды. В концентрированных растворах $E_{ак.}$ неизменно возрастает.

Температурный сдвиг максимума определяется температурными коэффициентами электропроводности, которые пропорциональны $E_{ак.}$. Для сильногидратированных электролитов $E_{ак.}$ всегда больше в области концентрированных растворов, поэтому максимум сдвигается в сторону больших концентраций при увеличении температуры. Для отрицательно гидратированных элект-

ролитов максимум удельной электропроводности находится в районе минимума $E_{ак}$ (например, $CsCl$, рис. 2), поэтому в этих растворах температурный сдвиг максимума минимален.

С точки зрения гидратации, температурный сдвиг максимума можно объяснить тем, что в этой области концентраций структура воды разрушена и увеличение температуры, в отличие от разбавленных растворов, приводит к уменьшению гидратации, что соответствует сдвигу максимума в сторону высоких концентраций.

Таким образом, изотермы удельной электропроводности в водных растворах различных электролитов имеют подобную форму, характеризующуюся максимумом. Возникновение этого максимума является общим свойством растворов всех систем вода - электролит, а его положение на концентрационной шкале является не случайным и находится в непосредственной зависимости от характера взаимодействия электролита с водой.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по электропроводности смешанных растворов в системах $LiCl - MgCl_2 - H_2O$, $KCl - MgCl_2 - H_2O$ и $KNO_3 - NaNO_3 - H_2O$ при температурах 25, 50 и 75°C и обсуждается вид изотермической поверхности удельной электропроводности и ее различных сечений в тройных системах.

В тройных водно-электролитных системах удельная электропроводность может быть представлена в виде изотермической поверхности, ограниченной с двух сторон изотермами пограничных бинарных систем. Так как изотермы удельной электропроводности в бинарных растворах различных электролитов имеют одну и ту же форму, то принципиальное строение поверхности удельной электропроводности остается неизменным в случае любых систем вода-два электролита. В области разбавленных растворов увеличение содержания электролитов повышает электропроводность системы, чему соответствует подъем поверхности, затем достигаются максимальные значения и дальнейший рост концентрации электролитов обязательно приводит к падению электропроводности. Этот вывод подтверждает анализ различных сечений этой поверхности.

Сечения с постоянными значениями электропроводности (рис. 3а) имеют осевую линию, проходящую через линию макси-

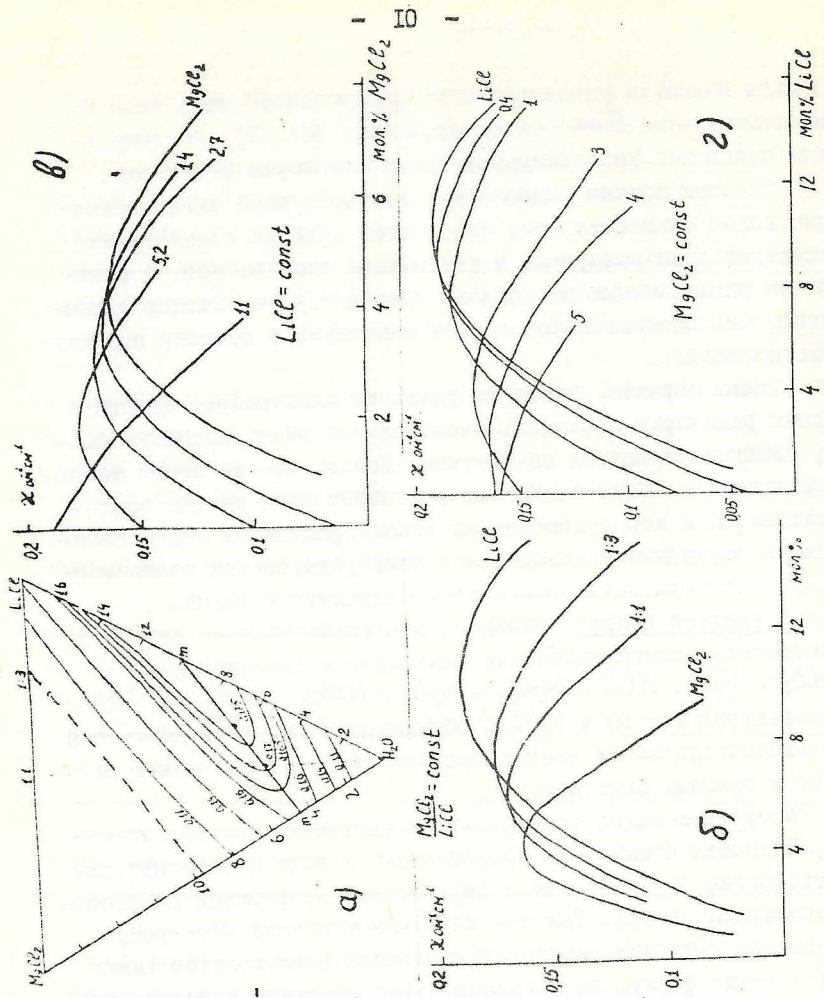


Рис. 3. Удельная электропроводность в системе $LiCl - MgCl_2 - H_2O$ при $t = 25^\circ C$.

а) Изолинии удельной электропроводности. Цифрами у линий обозначены величины χ в $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Пунктир - линия растворимости.

б) Сечения с постоянным отношением $\frac{MgCl_2}{LiCl}$.
 в) Сечения с постоянной концентрацией $LiCl$.
 г) Сечения с постоянной концентрацией $MgCl_2$.

На рис. 3 "в" и "г" цифрами обозначены концентрации в мол. %.

мумов, которая соединяет максимумы в пограничных бинарных системах.

Сечения с постоянным отношением электролитов характеризуются максимумом, который закономерно сдвигается при переходе от одной пограничной системы к другой (рис. 3б), давая линию максимумов удельной электропроводности в тройных системах. Анализ наших и литературных данных по электропроводности смешанных растворов не дает возможности надежно установить закономерных отклонений экспериментальной линии максимумов от прямой, соединяющей максимумы пограничных двойных систем.

Сечения с постоянным содержанием одного из электролитов, которые обычно получают при экспериментальных исследованиях смешанных растворов, имеют сложную и разнообразную форму в зависимости от электропроводности растворов в пограничных системах (рис. 3 в, г). Однако изотермы приведенной электропроводности⁺ этих сечений также имеют подобные формы в сечениях с постоянным содержанием как одного, так и другого электролита.

Анализ сечений с постоянным содержанием воды показал, что отклонения от аддитивности в исследуемых системах возрастают с ростом общей концентрации электролитов, однако не превышают 5%.

Единство формы изотермической поверхности удельной электропроводности и малые отклонения от аддитивности позволяют рассчитывать значения удельной электропроводности смешанных растворов, исходя из данных по проводимости бинарных систем, по аддитивной схеме. Расчеты, проведенные для систем $KNO_3 - NaNO_3 - H_2O$ и $HCl - LiCl - H_2O$ показали совпадение расчетных и экспериментальных значений удельной электропроводности.

Таким образом, единство формы поверхности удельной электропроводности тройных водно-электролитных систем указывает на единство молекулярных процессов, протекающих при изменении концентраций в смешанных водных растворах различ-

Приведенная электропроводность это отношение электропроводности в данном сечении к электропроводности бинарного раствора электролита, содержание которого поддерживается в данном сечении постоянным.

ных электролитов. Причем, подобие вида зависимостей электропроводности в смешанных растворах тройных систем и в бинарных растворах позволяет заключить, что молекулярные причины, вызывающие изменения электропроводности и в двойных и в тройных системах, одинаковы.

Глава четвертая посвящена исследованию концентрированных растворов в стеклообразующей системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$.

Нитратные стекла, в состав которых входит определенное количество воды, представляют собой концентрированные водные растворы электролитов в метастабильном состоянии. Исследование стабильных растворов в области стеклообразования позволяет выяснить особенности процессов стеклообразования в нитратных системах. С другой стороны, исследование нитратных стекол дает важную информацию о структуре очень концентрированных растворов такого типа электролитов.

Стеклообразование в системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ наблюдается при составах, близких к $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, что соответствует 20 мол. % $Mg(NO_3)_2$.

Из диаграммы растворимости системы $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ следует, что исследование электропроводности стабильных растворов в широкой области концентраций вплоть до стеклообразующих составов в этой системе возможно лишь при температурах выше $90^\circ C$. Результаты исследования электропроводности приведены на рис. 4, из которого видно, что общий вид концентрационной зависимости электропроводности и энергии активации такой же, как для других водных растворов электролитов. Особенность поведения электропроводности в системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ заключается в резком падении и аномально низких значениях электропроводности в области стеклообразования, что не свойственно другим нитратным растворам, изученным в таких же интервалах концентраций и температур. Очевидно, что такое поведение электропроводности связано с молекулярными процессами, приводящими к стеклообразованию, и может быть объяснено структурными особенностями образующихся в системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ стекол.

При исследовании нитратных стекол методами рамановской и инфракрасной спектроскопии было показано, что NO_3^- группы

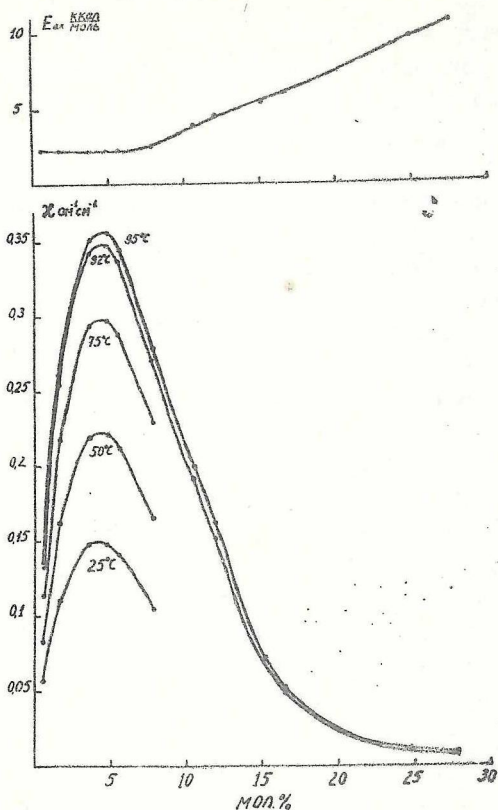


Рис. 4 Электропроводность в системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$.

входят в ближайшее окружение Mg^{+2} . Данные других методов позволили предположить, что нитратные стекла имеют цепочечное строение. Поэтому структуру стекла в системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ можно представить в виде полимерных цепей, состоящих из октаэдрических комплексов Mg^{+2} , в которых имеется четыре молекулы воды и две NO_3^- группы. Октаэдрические комплексы Mg^{+2} соединены между собой водородными связями $NO_3 \dots H_2O$. Возникновение такого рода полимеров приводит к малой подвижности молекулярной системы в области стеклообразования, о чем свидетельствуют низкие значения электропроводности жидких фаз.

Таким образом, специфическое поведение электропровод-

ности растворов в области стеклообразования является следствием образования полимерных форм и может служить удобным критерием для выявления склонности водно-солевых систем к образованию стекол.

В главе пятой анализируется концентрационная зависимость скорости релаксации ядер в водных растворах электролитов.

Методом спинового эха были измерены времена спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ в концентрированных растворах LiCl и LiNO_3 при температуре 25°C .

Кривые концентрационной зависимости скорости релаксации $1/T_1$ в растворах LiCl и LiNO_3 с концентрациями до 10 мол. % совпадают между собой, в более концентрированных растворах кривая для LiNO_3 лежит выше, чем для LiCl . Анализ данных обнаруживает постоянство произведения $T_1 \cdot \eta$ в растворах LiNO_3 и LiCl до концентраций 10 - 12 мол. % в рамках ошибки эксперимента $\pm 10\%$. В более концентрированных растворах $T_1 \cdot \eta$ падает с ростом концентрации. Постоянство $T_1 \cdot \eta$ свидетельствует о том, что изменение подвижностей ближайших и удаленных от Li^+ молекул воды одинаково при увеличении концентрации. Падение этого произведения можно связать с изменением константы квадрупольного взаимодействия ядер ${}^7\text{Li}$ при искажении симметрии гидратной оболочки катиона из-за влияния анионов.

Для анализа концентрационной зависимости релаксации различных ядер в водных растворах электролитов используется произведение $T_1 \cdot C$ (рис. 5), включающее количество резонирующих ядер в единице объема (C в г-экв./л) и время релаксации (подвижность) резонирующих ядер (T_1 в сек).

Из рис. 5 видно, что кривые $T_1 \cdot C$ релаксации различных ядер в водных растворах различных электролитов имеют подобную форму и характеризуются максимумом. Область концентраций, в которой находится максимум $T_1 \cdot C$ совпадает с концентрациями, начиная с которых (по данным К.Герца) время вращательной корреляции молекул воды в этих растворах определяется только временем корреляции воды около ионов, т.е. когда все молекулы воды в растворе находятся вблизи ионов.

Вышеизложенное, а также тот факт, что концентрации максимумов на кривых $T_1 \cdot C$ совпадают в случае релаксации ядер

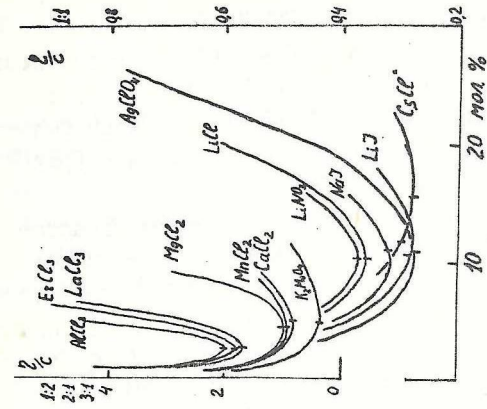


Рис. 7. Молекулярная вязкость ν/c в водных растворах электролитов при 25°C.

На кривых указано положение максимума удельной электропроводности

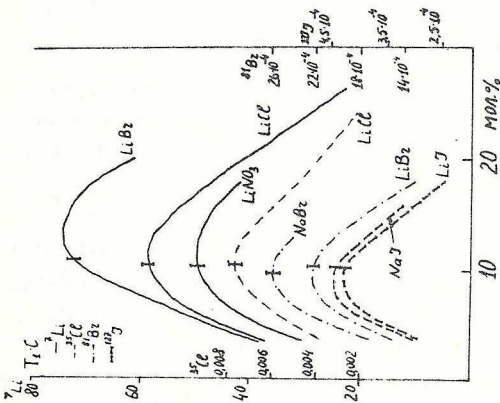


Рис. 5. Произведение $T_1 \cdot c$ релаксации различных ядер в водных растворах галогенидов щелочных металлов при 25°C.

На кривых указано положение максимума удельной электропроводности.

как катионов, так и анионов говорит о том, что при этих концентрациях происходит изменение ближнего окружения катионов, анионов и молекул воды.

В главе шестой приведены результаты исследования межмолекулярных взаимодействий в растворах $LiCl$, $CsCl$, $MgCl_2$ и $LiNO_3$ методом спектроскопии $Co(II)$.

Электронные спектры поглощения $Co(II)$ использовались для изучения молекулярных взаимодействий в концентрированных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов. Используемая при этом малая и постоянная концентрация $Co(II)$, не оказывая существенного влияния на структуру исследуемых растворов, позволила получать качественные спектры поглощения.

Исследования изомолярных серий растворов $LiCl$, $CsCl$, $MgCl_2$ и $LiNO_3$ с постоянной добавкой $Co(II)$, равной 0,01 мол./л, проводили на приборе *Specord UV-VIS* в области частот от 28000 до 12500 cm^{-1} при температуре 20°C.

В водных растворах галогенидов установлено наличие двух типов координации $Co(II)$: октаэдрической и тетраэдрической. В разбавленных водных растворах $Co(II)$ имеет водное октаэдрическое окружение. При увеличении концентрации галогенидов анионы входят в октаэдрические комплексы $Co(II)$ и одновременно возникают тетраэдрические комплексы $Co(II)$.

Как видно из рис. 6, заметные количества тетраэдрических комплексов $Co(II)$ появляются при концентрациях металлов 4-5 г-экв./л, этим же концентрациям соответствует резкий сдвиг частоты максимума октаэдрического комплекса.

Сравнение спектров растворов, имеющих тетраэдрические комплексы $Co(II)$, со спектрами кристаллического Cs_3CoCl_5 , в котором кобальт находится в тетраэдрическом окружении ионов хлора (аналогичная полоса наблюдается в расплавленном $CoCl_2$) показало, что положения максимумов и плеч совпадают. Это позволило заключить, что тетраэдрические комплексы $Co(II)$ в исследуемых растворах состоят только из $[CoCl_4]^{-2}$.

В растворах $LiNO_3$ не наблюдается возникновения тетраэдрических комплексов, а также сдвиги частоты максимума октаэдрических комплексов с ростом концентрации $LiNO_3$.

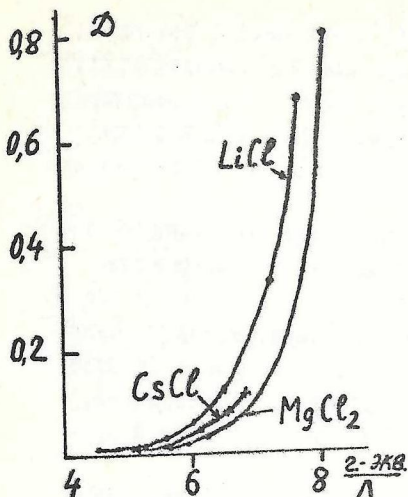


Рис. 6
Интенсивность поглощения
тетраэдрических комплексов
 $Co(II) / V = 14480 \text{ см}^{-1}$
в растворах $LiCl$, $CsCl$ и
 $MgCl_2$ при постоянном содержании
 $CoCl_2$ 0,01 мол./л
 $t^\circ = 20^\circ C$

Как видно из рис. 6, катионный состав хлоридных растворов оказывает существенное влияние на процессы образования ацидокомплексов $Co(II)$, концентрация которых уменьшается в ряду $Li^+ > Cs^+ > Mg^{+2}$.

Наблюдаемые зависимости комплексообразования $Co(II)$ от катионного состава растворов могут быть рассмотрены на основе молекулярно-кинетических представлений. В концентрированных растворах, когда не приходится говорить о существенной роли взаимодействий вода-вода состояния частиц в растворе определяется взаимодействиями ион-вода и ион-ион, причем, чем сильнее связь ион-вода, тем слабее связи ион-ион и тем меньше степень связывания анионов катионами. В смешанных растворах образование ацидокомплексов $Co(II)$ будет обратно пропорционально степени связывания анионов другими катионами.

В растворах $LiCl$ связи ион-вода сильнее, чем в растворах $CsCl$, поэтому связывание хлора в растворах $LiCl$ будет меньше, чем в растворах $CsCl$ и комплексообразование $Co(II)$ в растворах $CsCl$ должно быть меньше, чем в эквимольных растворах $LiCl$, что и наблюдается (рис.6).

Таким образом, полученные данные подтверждают схему

"вытеснения анионов" из первой сферы катионов (Самойлов, 1970г.). Из рис. 6 видно, что комплексообразование $Co(II)$ в растворах $MgCl_2$ выражено заметно слабее, чем в растворах $LiCl$ и $CsCl$. Это свидетельствует о том, что в случае $MgCl_2$ вытеснения анионов не наблюдается, что подтверждается с термодинамическими данными.

Таким образом, проведенные спектрофотометрические исследования и молекулярно-кинетический анализ полученных данных показывает, что в растворах хлоридов лития, цезия и магния, начиная с концентрации 4-5 г-экв/л, которые совпадают с положением максимума на изотермах удельной электропроводности (табл.3), возникают структурные образования, типичные для безводного расплава, а структура воды разрушена.

В главе седьмой обсуждаются результаты исследования с привлечением литературных данных, и на основании анализа поведения различных свойств делаются выводы о структурных изменениях в растворах.

Глава состоит из четырех разделов.

I. Исходя из основных принципов метода физико-химического анализа, утверждающего взаимосвязь формы кривой состав-свойство с внутренним строением системы, для удобства сравнения удельной электропроводности с вязкостью и временем релаксации ядер введены новые функции этих свойств. Воспользовавшись предельными отношениями $\Lambda\eta = const$ и $T_1\eta = const$, можно показать, что удельной электропроводности соответствует функция вязкости η/c (молекулярная вязкость) и времени релаксации - произведение $T_1 \cdot c$.

На рис. 7 представлены зависимости молекулярной вязкости от концентрации для некоторых разнотипных электролитов. Эти кривые характеризуются минимумами, положение которых зависит от заряда ионов и их гидратации.

Подобие форм кривых χ рис.1, $\frac{\eta}{c}$ рис. 7 и $T_1 \cdot c$ рис.6 объясняется тем, что все эти функции включают в себя коли-

⁺ это подобие более наглядно, если взять обратную величину молекулярной вязкости $1/\frac{\eta}{c} = \frac{c}{\eta}$, т.е. молекулярную текучесть, которая также, как χ и $T_1 \cdot c$ будет иметь максимум.

чество ионов и приведены к одной общей системе координат, так как при уменьшении концентрации они стремятся к нулю.

Рост концентрации приводит к возрастанию α , c/η и $T_1 \cdot c$ за счет увеличения количества ионов в растворе, усиливающееся ион-ионное взаимодействие ведет к обратному эффекту, т.е. к замедлению этого возрастания и начиная с некоторых концентраций эти функции, проходя через максимумы, начинают падать.

Экстремумы на концентрационных зависимостях этих свойств в растворах солей находятся обычно в одной узкой области концентраций, т.е. практически совпадают по концентрации (табл.3).

Совпадение экстремумов на α , c/η и $T_1 \cdot c$ по концентрации несмотря на то, что молекулярные причины, вызывающие изменения этих свойств, имеют определенные различия (электропроводность определяется подвижностью ионов, вязкость - подвижностью всех частиц в растворе, а T_1 - подвижностью ближайших частиц к резонирующему ядру) указывает на то, что при этих концентрациях происходят существенные изменения во всех типах межмолекулярных взаимодействий.

2. Скорость ультразвука в воде, в отличие от большинства других жидкостей, проходит через максимум. Природа этого максимума связывается с протеканием двух противоположных процессов разуплотнения и уплотнения структуры жидкой воды с ростом температуры. В ряде работ исследовалось влияние добавок различных электролитов на положение максимума скорости ультразвука и была установлена корреляция между сдвигом максимума и гидратацией ионов, что объясняется различным действием ионов на структуру воды.

В концентрированных растворах максимум на изотерме скорости ультразвука отсутствует, и величина скорости ультразвука падает с ростом температуры, как и в случае других "нормальных" жидкостей и ионных расплавов. Концентрации, при которых исчезает максимум на политермах скорости ультразвука представлены в табл. 3.

Исчезновение максимума на политерме скорости ультразвука свидетельствует о том, что, начиная с некоторых концентраций, в растворе разрушаются структурные фрагменты,

свойственные чистой воде.

Вывод о том, что в концентрированных водных растворах разрушается структура воды, подтверждается при рассмотрении структуры растворов на основе льдоподобной модели воды О.Я.Самойлова. Согласно структурной модели растворов, развитой в работах О.Я.Самойлова и А.К.Лященко, ионы, гидратные и ионные комплексы размещаются в сетке водородных связей воды с образованием структур внедрения или замещения. В случае слабой гидратации ионы могут замещать молекулы воды в узлах структуры и ее полостях. При сильной гидратации в водной матрице будут размещаться уже не отдельные ионы, а образуемые ими гидратные комплексы.

Исходя из этой модели А.К.Лященко была предложена формула для расчетов средних мольных объемов. Расчет по этой формуле средних мольных объемов насыщенных растворов ряда электролитов показал хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных в области неконцентрированных растворов и позволил выделить концентрационную границу, которая соответствует пределу существования единой трехмерной сетки воды в растворе. Эта граница совпадает с концентрациями исчезновения структуры воды по данным скорости ультразвука и с концентрациями максимумов на изотермах удельной электропроводности. Из геометрического анализа предельных концентраций также следует, что последним фрагментом структуры, свойственной чистой воде, могут быть пять молекул воды, связанных между собой водородными связями по тетраэдрическому закону.

3. Из сказанного выше следует, что всю область существования жидких растворов в системах вода-электролит можно разделить на две структурные зоны: I - с водоподобной упорядоченностью и 2 - с упорядоченностью на основе жидкого электролита (неэлектролита).

Присутствие в растворах первой области концентраций свободных (не связанных с ионами) молекул воды подтверждается спектральными данными. Ближний порядок как вокруг молекул воды (колебания OH и OD связей), так и около анионов меняется с ростом концентрации в области неконцентрированных растворов. Эти изменения связаны с перераспределени-

ем молекул воды между свободной и связанной с ионами. Данные по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов говорят о том, что в этой области концентраций существует структура растворителя.

В первой области концентраций температурные зависимости ряда свойств подобны таковым для чистой воды. Это относится к скорости ультразвука, а также к молярным объемам и другим свойствам, которые исследовались при повышенных температурах. Наличие водоподобной упорядоченности позволяет использовать льдоподобную модель структуры раствора, которая хорошо описывает объемные свойства в этой области концентраций.

В первой области концентраций изменения многих свойств растворов определяется особенностями взаимодействия электролитов с водой и влиянием электролитов на структуру воды. Ионы по разному взаимодействуют с водой, они разрушают или укрепляют структуру воды, увеличивают или уменьшают подвижность ближайших молекул воды по сравнению с чистой водой (отрицательная или положительная гидратация). Все это приводит к сложной и разнообразной зависимости свойств растворов от концентрации и температуры. Так, например, концентрационные зависимости вязкости, а также энергии активации вязкости и электропроводности в первой области концентраций могут падать, проходя через минимум, или расти с ростом концентрации, в зависимости от степени гидратации ионов.

Таким образом, изложенное выше показывает, что в первой структурной области вода является матрицей, в которой размещаются ионы, комплексы или молекулы, причем, молекулярные процессы, протекающие в этих растворах (ассоциация, комплексообразование и т.д.), а также молекулярные движения различных частиц происходят в структуре воды и определяются наличием этой структуры.

Структура растворов во второй концентрационной области более разнообразна, чем в первой, так как структура второго компонента, т.е. жидкого электролита, на основе которой она строится, может быть различной.

Вторым компонентом рассматриваемых систем могут быть

ионные расплавы (типа $NaCl$), расплавы кристаллогидратов, ионные расплавы, состоящие из комплексных ионов (типа $[CoCl_4]^{-2}$), малопроводящие расплавы (типа Al_2Cl_6) и жидкие неэлектролиты (слабые и сильные кислоты, аммиак), которые становятся электролитами только в растворе.

Отличительной особенностью второй области является отсутствие структурных фрагментов, свойственных чистой воде, так как вся вода находится в близком окружении ионов. Это подтверждается спектральными данными, согласно которым в этой области концентраций ближний порядок около молекул воды (колебания OH и OD) и около анионов существенно не меняется с ростом концентрации. Данные дифракционных методов также свидетельствуют о разрушении структуры растворителя, причем, для электролитов, кристаллизующихся из водных растворов в виде кристаллогидратов на кривых радиальной функции распределения в этой области концентраций появляются максимумы, характерные для кристаллогидратов.

Во второй структурной области образуется система ионных связей, своего рода полимер на основе этих связей.

В случае ионов переходных металлов, в частности, $Co(II)$ и $Mn(II)$ в этой области концентраций преобладают анионные формы комплексов и возникают комплексы, характерные для безводных расплавов этих солей. Для некоторых электролитов отмечено образование полимерных форм, например, растворы $ZnCl_2$, которые типичны для безводного расплава. Наличие полимерных структур в концентрированных растворах $Mg(NO_3)_2$ и $Ca(NO_3)_2$ вытекает из исследования строения водных стекол этих систем.

Для слабых и сильных кислот во второй концентрационной области характерно образование структур, сходных со структурами безводных жидких кислот. Так, по данным ИК спектроскопии, в растворах азотной кислоты при концентрациях выше 10 мол.% установлено образование молекулярных форм HNO_3 .

Несмотря на столь большое разнообразие конкретных структурных форм, возникающих в растворах второй области, свойства растворов изменяются с ростом температуры и концентрации однообразно в различных системах. Так вязкость, энергии активации вязкости и электропроводности (рис.2)

всегда увеличиваются с ростом концентрации. Скорость ультразвука монотонно падает с ростом температуры как и в других "нормальных" жидкостях или ионных расплавах.

Можно предположить, что разнообразный вид зависимостей свойств растворов в первой концентрационной области по сравнению с единообразием поведения свойств во второй области связан с особенностями и сложностью структуры воды сравнительно с другими жидкостями.

4. Изменение вида зависимостей различных свойств происходит в узкой области концентраций, о чем свидетельствуют данные табл. 3.

Таблица 3.

Концентрации (мол.%) переходной области по данным различных методов.

Метод	max α	min ρ/c	Спектральные данные	max $T_1 \cdot C$	Скорость ультразвука
Электролит					
LiCl	10,5	11	10 (Co(II), Mn(II))	10-12	
CsCl	15,2	15	15 (Co(II))		
LiBr	11,1	12		11-13	
KJ	15 (?)		15 (O-D)		
NaClO ₄	12	12	11 (Cl-O)		
NaNO ₃	13,1	13			13-15
MgCl ₂	4,5	4,5	4,5 (Co(III))		
CaCl ₂	5,1	5	4,8 (Co(II))		
ZnCl ₂	5	7	5 (Zn-Cl)		
HNO ₃	10,8		10 (IK)		10-11
HCl	10,4		10 (Co(III))		10-15
H ₃ PO ₄	13	13			13-15
KOH	12,1	12			10-12
NaOH	8,7	8			9-10

При этих концентрациях происходят изменения во всех типах межмолекулярных взаимодействий, что рассматривается как свидетельство структурной перестройки в растворах. Концентрации, при которых происходит структурная перестройка, соответствуют пределу существования трехмерной сетки

воды в растворе и поэтому могут рассматриваться как переходная область от водоподобной упорядоченности в растворе к упорядоченности на основе связей жидкого электролита.

Ширина концентрационных зон с различной упорядоченностью зависит от прочности связей, на основе которых формируется структура раствора. Неравноценность ион-ионных связей, определяющих структуру концентрированных растворов, и связей вода-вода, играющих основную роль в структуре разбавленных растворов, а также ажурность структуры воды сравнительно со структурами других жидкостей определяют тот факт, что водоподобная упорядоченность сохраняется в водных растворах электролитов только до концентрации около 10 мол. %.

Концентрации переходной области будут определяться взаимодействием исходных компонентов, т.е. процессами гидратации электролитов, так как именно эти процессы разрушают как структуру воды, так и структуру электролитов.

Представления о структурном переходе в водных растворах электролитов позволяют вернуться к природе максимума на изотермах удельной электропроводности. Возникновение максимума за счет роста межионных взаимодействий при увеличении концентрации электролитов не объясняет близкие концентрации максимумов в растворах слабых и сильных электролитов, так как количество ионов, расстояние между ними и межмолекулярное взаимодействие в них различно.

В соответствии с нашими представлениями причиной возникновения максимума является не величина межионных взаимодействий в растворах, а изменение вида ее зависимости от концентрации. Изменение характера этой зависимости связано, в первую очередь, не с количеством переносчиков тока, а со структурой той среды, в которой происходит движение ионов.

Структурные причины возникновения максимума удельной электропроводности позволяют использовать кондуктометрические данные для определения значений концентраций переходной области и предсказания концентрационных зависимостей других свойств водных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Получены экспериментальные данные по электропроводности водных растворов хлоридов, нитратов и сульфатов Li , Na , K , Rb и Cs , а также хлоридов Mg , Al , Ga и In в интервале концентраций от 0,25 - 0,5 мол.% до насыщения при температурах от 18 до 85°C.

2. Измерена электропроводность смешанных растворов в системах $LiCl - MgCl_2 - H_2O$, $KCl - MgCl_2 - H_2O$ и $KNO_3 - NaNO_3 - H_2O$ при температурах 25, 50 и 75°C.

Установлено единообразие формы изотермической поверхности удельной электропроводности и малые отклонения от аддитивности в различных тройных системах, что позволяет надежно оценивать величины удельной электропроводности в смешанных растворах по данным электропроводности бинарных систем.

3. Измерена электропроводность в стеклообразующей системе $Mg(NO_3)_2 - H_2O$ в интервале концентраций от 0,683 до 27,7 мол.% при температурах от 25 до 95°C. Установлено резкое падение и аномально низкие значения удельной электропроводности в области стеклообразования, что является специфической такого рода систем и может служить критерием для выявления склонности водно-солевых систем к стеклообразованию.

4. Анализ собственных и литературных данных показал, что максимум на концентрационной зависимости удельной электропроводности является обязательным свойством растворов водно-электролитных систем. Концентрации максимумов закономерно увеличиваются с уменьшением гидратации и заряда ионов и увеличением температуры, для однотипных электролитов они находятся в узкой области концентраций.

5. Предложена спектрофотометрическая методика исследования особенностей межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах хлоридов металлов с использованием комплексообразования $Co(II)$ в качестве чувствительного индикатора.

6. Анализ концентрационных зависимостей электропроводности, вязкости и скорости релаксации ядер показал, что удельная электропроводность κ , молекулярная вязкость η/c и произведение времени спин-решеточной релаксации ядер на

концентрацию $T_1 \cdot C$ имеют подобные концентрационные зависимости, характеризующиеся экстремумами.

7. Показано, что изменение вида зависимостей различных свойств растворов от концентрации и температуры происходят в узкой области концентраций.

8. Предложена модель структуры растворов в широкой области концентраций, заключающаяся в том, что вся область существования жидких растворов в системах вода-электролит делится на две структурные зоны с водоподобной упорядоченностью и упорядоченностью на основе жидкого электролита.

9. Перестройка структуры раствора от водоподобной к расплавоподобной происходит при концентрациях переходной области, равных для 1:1 электролитов 9-20 мол.%, для 1:2 - 4-7 мол.%, для 2:1 - 2,5-5 мол.%, для 2:2 - 3-3,5 мол.% и для 3:1 - 2-3 мол.%

Список работ по теме диссертации.

1. В.М.Валяшко, А.А.Иванов. Ж.неорган.химии, 19, 2978, 1974.
2. А.А.Иванов, В.М.Валяшко. Деп.ВИНИТИ, № 3193-75, 1975.
3. А.А.Иванов, В.М.Валяшко. Сб. "У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу". Тезисы докл., Москва, 1976.
4. В.М.Валяшко, А.А.Иванов, А.К.Лященко, Л.И.Иванова. Ж. координационной химии, 2, 1076, 1976.
5. В.М.Валяшко, А.А.Иванов, А.К.Лященко, Л.И.Иванова. В сб. "Термодинамика и строение растворов", Иваново, 1977.
6. И.А.Кириленко, А.А.Иванов, Е.Е.Виноградов, ж. неорган. химии, 23, 477, 1978.
7. А.А.Иванов, В.М.Валяшко. В сб. "У Всесоюзная Менделеевская дискуссия". Тезисы докладов, Ленинград, 1978.
8. В.М.Валяшко, А.А.Иванов. Ж.неорган.химии, 24, 2752, 1979.
9. А.А.Иванов, И.А.Кириленко, В.М.Валяшко, Е.Е.Виноградов. Ж.неорган. химии, 24, 2760, 1979.
10. А.А.Иванов, В.М.Валяшко, И.Н.Лепешков. Ж.неорган.химии, 25, № 10, 1980, (в печати).
11. А.К.Лященко, А.А.Иванов. Ж.координационной химии, 1980, (в печати).

T-00355, подп. в печ. 10/IV-80г.

Зак. № 302, тир: 150. ОРТП Мосгипротранса