

Академия наук СССР
Ордена Ленина институт общей и неорганической химии
имени Н.С.Курнакова

На правах рукописи

ИВАНОВА КАЛИНА СТОЯНОВА

УДК 541.8 + 541.135

Особенности перехода от водно-электролитного к электро-
литно-водному растворителю на примере карбоксилатных
водно-солевых систем

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1981

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научный руководитель: доктор химических наук

А.К.ЛЯЦЕНКО

Официальные оппоненты: доктор химических наук

Б.Ф.ДЖУРИНСКИЙ

доктор химических наук

Б.Р.ЧУРАГУЛОВ

Ведущая организация:

Институт химии неводных растворов АН СССР, г.Иваново

Защита состоится "9" ОКТАБРЯ 1990 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Специализированного Совета К 002.37.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: 119907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский проспект, 31, ИОНХ АН СССР

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "4" сентября 1990 г.

Ученый секретарь

Специализированного Совета

кандидат химических наук



И.Ф.Аленчикова

Актуальность проблемы: Для развития фундаментальных представлений о природе смешанных растворителей одним из основных является вопрос каким путем в системе меняется структура при изменении концентрации, в случае когда компоненты обладают разными типами взаимодействия и собственной упорядоченностью в расположении частиц. В настоящее время разделение растворов на разбавленные и концентрированные несколько условно и зависит от чувствительности разных экспериментальных методик, характера изменения концентрационных зависимостей того или другого свойства или моделей, применяемых различными авторами при их интерпретации для конкретных систем. Поэтому важным является вопрос, как на основе внутренних молекулярных причин можно выделить разные концентрационные зоны в растворе. В общем случае современный уровень теории растворов не позволяет предсказывать заранее значения каких-либо свойств концентрированных растворов и вида их зависимостей от концентрации для реальных систем.

Повышенный интерес представляет также рассмотреть природу концентрационного перехода от растворов на основе структуры воды к водным расплавам солей для выделения особенностей гомогенных и гетерогенных водно-солевых равновесий. В связи с этим актуальной является задача сравнения диэлектрических характеристик растворов, определяющих гидратацию ионов и молекулярно-кинетическое состояние воды, а также отвечающих им ион-ионных взаимодействий в разбавленных и высококонцентрированных растворах.

Цель работы: На примере водных растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов, выбранных в качестве модельных из-за высокой растворимости солей, проследить переход от относительно разбавленных растворов до водных расплавов. Установить общие закономерности изменения различных свойств от концентрации и температуры и связи этих изменений с характером структурных перестроек в водных растворах в широком диапазоне концентрацией. Выделить особенности перехода для катионов и анионов, отличающихся характером гидратационных взаимодействий (положительная и отрицательная гидратация, гидрофильная и гидрофобная гидратация).

Для решения поставленных целей использованы методы диэлектрической радиоспектроскопии в СВЧ-диапазоне, электронной спектроскопии, электропроводности, структурно-геометрический и физико-химический анализы, которые благодаря своим особенностям позволяют ис-

следовать ионные взаимодействия, гидратацию и структуру растворов в широком интервале концентраций и объединить данные различных методов в единой схеме описания.

Научная новизна: Проведено систематическое изучение удельной электропроводности формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония в широком диапазоне концентраций и температур. Определены гидратные числа ионов. Построены геометрические модели внедрения формиат и ацетат ионов в исходной структуре воды и найдены их координационные числа по отношению к молекулам воды. На их основе выделена граница существования водоподобной области, где структура раствора строится на основе упорядоченности воды. За этой границей проявляются реакции образования "полимерных" ионных или ионно-водных группировок. Выделены варианты перехода при различном характере гидратации катионов и анионов.

По данным метода электронной спектроскопии найдены димерные комплексы $\text{Co}^{2+} - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{Co}^{2+}$ в концентрированных растворах CsCH_3COO , появляющиеся за границей существования структуры воды. Впервые проведено систематическое экспериментальное изучение диэлектрических характеристик в СВЧ-диапазоне в высококонцентрированных растворах в широком интервале частот и температур на примере формиатов и ацетатов щелочных металлов. На их основе показано, что ионы в растворах могут оказывать как нарушающее, так и упорядочивающее действие на структуру воды. Высококонцентрированные растворы характеризуются как системы с диэлектрической константой $\epsilon_s \sim 30 - 40$. В этих растворах также наблюдается резкое увеличение распределения конфигураций ионов и молекул воды по сравнению с водой и неконцентрированными растворами. По данным диэлектрической релаксации выделено различие изменений гидратации анионов с гидрофильной гидратацией (формиат ион) и гидрофобной гидратацией (ацетат ион) и разный характер ионных группировок в области высоких концентраций электролита для слабо гидратирующихся катионов (с положительной и отрицательной гидратацией) щелочных металлов.

Практическая значимость работы: Исследование структурных и молекулярно-кинетических характеристик состояния воды в растворах и их связи с гомогенными и гетерогенными равновесиями дает возможность целенаправленно осуществлять поиск растворителей с рядом заданных свойств и направленно создавать многокомпонентные водно-

солевые композиции с высоким содержанием ионов в растворе. Детальное изучение водно-солевых равновесий, связь гидратации и структуры растворов с диаграммами растворимости, а также выделение форм существования отдельных элементов в растворах (включая образование комплексов с органическими лигандами) имеет практический интерес в связи с проблемами экологии и комплексного использования химических и водных ресурсов Черного и других морей. Данный вопрос стал особенно актуальным в последние 10-15 лет в НРБ в связи с разработкой технико-обоснованных и экономически-оптимальных технологий получения продуктов из морской воды, рассолов и рапы.

Полученные экспериментальные данные по СВЧ-диэлектрическим характеристикам растворов могут быть использованы в справочных изданиях.

Апробация работы: Результаты работы докладовались на VII Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов (Апатиты 1988); VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Фрунзе 1988); X Научной конференции болгарских аспирантов в СССР "Актуальные проблемы современной науки" (Москва 1988); IV Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексобразования растворов" (Иваново 1989).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ и одна статья находится в печати.

Объем диссертации: Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и приложения, содержит 199 страниц машинописного текста, 47 рисунков, 13 таблиц и список литературы, включающий 186 наименований.

Основное содержание работы

В первой главе рассмотрена структура воды и водных растворов электролитов. В настоящее время предложено множество моделей структуры воды, но каждая из них передает те или иные характерные особенности строения жидкой воды и не может претендовать на единственно правильную. Соотнесение разных моделей и эксперимента проводится с использованием разновременных I, V, D структур, предложенных Фишером. Модель Самойлова не относится к I-структуре, о которой дает информацию машинный эксперимент. Она может рассматриваться как усредненное описание набора маложивущих структур за время $t \approx \tau$ (где τ - время жизни в узле, $\approx 10^{-11}$ сек) и в этом смыс-

ле концепция заполнения пустот не противоречит непрерывным моделям, которые представляют систему на уровне I или других промежуточных степеней усреднения в расположении частиц.

Для выделения структурных группировок в растворах электролитов в широкой области концентрации в настоящей работе используется модель Лященко А.К. на основе исходной упорядоченности воды. В конкретной схеме такая модель рассматривает образование структур замещения и внедрения в V-структуре сетки воды. В случае слабой гидратации (катионы щелочных металлов), ионы замещают молекулы воды в узлах сетки воды и ее междоузлиях-полостях, т.е. определяющее влияние на трансляционную структуру водного окружения иона оказывает структура воды. В обзоре рассмотрены усложнения и изменения, которые появляются при переходе к концентрированным растворам. При исследовании ряда свойств водных растворов электролитов в широком диапазоне концентраций (α , η , η/c и др.) обнаруживаются изменения характера зависимостей на кривых состав-свойство, которые связываются с изменением строения растворов при увеличении концентрации электролита. Требуется установление конкретного характера концентрационного перехода при различных взаимодействиях, разных катионах и анионах и определение особенностей перестройки со структурных позиций.

Метод диэлектрической радиоспектроскопии в СВЧ-диапазоне выбран для исследования гидратационных и молекулярно-кинетических характеристик растворов. Они изменяются при наличии в конкретных растворах различных функциональных групп и ионов и их гидратации. При этом, для анализа структурных и энергетических изменений в растворе используется диэлектрическая константа (ϵ_s), время диэлектрической релаксации (τ) и активационные характеристики процесса релаксации - энтальпия (ΔH_E^{++}), энтропия (ΔS_E^{++}) и свободная энергия (ΔG_E^{++}). Показано, что этим методом может решаться конкретная задача выделения особенностей совместного нахождения полярных и неполярных групп в формиат и ацетат-ионах и влияние этих особенностей на характер структурного перехода.

Во второй главе описаны методики и техники эксперимента.

Удельная электропроводность (κ) растворов электролитов определялась с помощью низкочастотного моста Е7-8 на частоте 1кГц. Измерительную ячейку калибровали по 1N раствору KCl и термостатировали в термостате У-8 с точностью $\pm 0,05K$. Точность определения

а составляет $\pm 0,5\%$.

Для измерения высокочастотной диэлектрической проницаемости растворов был выбран метод "стерженька" в волноводе. Он является одним из наиболее подходящих для этих целей, т.к. позволяет измерять диэлектрическую проницаемость жидкостей с большими потерями при достаточной точности и простоте измерений. Измерения проводились на установках Лаборатории структуры водных растворов - ИОНХ АН СССР и Лаборатории растворов Волгоградского педагогического института. Диэлектрические характеристики растворов определялись на установках на базе СВЧ-генераторов и измерительных линий, на частотах 7,0; 10,2; 13,0; 16,0; 23,5; 26,0 ГГц. Регистрация сигналов производилась с помощью низкочастотных усилителей. Измерения проводены при температурах 283; 298; 313 К. Термостатирование осуществлялось с точностью $\pm 0,1$ К. Погрешность измерений диэлектрической проницаемости (ϵ') составляла не более 1,5-2,0% и диэлектрические потери (ϵ'') 2,5-3,0%. Дипольные потери рассчитывались по формуле:

$$\epsilon''_d = \epsilon'' - \frac{4 \pi \alpha}{\omega} \quad (1)$$

где ω - частота, на которой проведены измерения диэлектрической проницаемости.

Значение статической диэлектрической проницаемости (ϵ_s) и параметра распределения времен релаксации (α) определялись из диаграмм Коула-Коула, построенных по данным ϵ''_d и ϵ' . Комплексная диэлектрическая проницаемость (ϵ^*) связана с временем релаксации уравнением Дебая:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2)$$

В случае когда $\alpha \neq 0$ ($0 \leq \alpha < 1$) используется уравнение Коула-Коула:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3)$$

При $\alpha=0$ уравнение (3) переходит в уравнение (2).

Из температурной зависимости τ были рассчитаны изменения энтропии, энтропии и свободной энергии активации процесса диэлектрической релаксации растворов.

Электронные спектры водных растворов снимали в видимой облас-

ти на спектрофотометре SPECORD UV-VIS. Ион Co^{2+} удобен в качестве индикатора ион-ионных взаимодействий, так как строение и состав его комплексов чувствительны к изменениям состава и концентрации раствора-среды.

Растворы формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония готовились из реактивов марки "х.ч." или "ч.д.в." и бидистиллата. Концентрация растворов определялась химическими или физико-химическими методами.

В третьей главе представлены результаты анализа строения гидратных оболочек ионов в растворах формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония и граница первой структурной области раствора на основе данных электропроводности и структурно-геометрического анализа. Последний метод позволяет выделить и дать конкретное описание координационных сфер ионов. Предлагается модель размещения формиат и ацетат ионов в сетке воды. Для оконтуривания формиат и ацетат ионов были использованы данные для кристаллических структур. Эти анионы могут образовывать Н-связи с молекулами воды, при этом длина Н-связи близка к связям вода-вода. Предложены несколько вариантов размещения HCOO^- и CH_3COO^- ионов. Выбор конфигурацией размещения сделан при сопоставлении мольных объемов (V_M) (рис.1), рассчитанных по экспериментальным данным плотностей растворов карбоксилатов щелочных металлов, и теоретических мольных объемов на основании модели по формуле:

$$V_M = V_{\text{H}_2\text{O}}[(1 - N) + (a + b\gamma)N] \quad (4)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ - мольный объем воды, N - мольная доля электролита, a - число узлов структуры воды, занятых внедряющимся ионом, b - число занятых им полостей, γ - плотность заполнения междоузлий молекулами воды; $a = a_1 + a_2$ и $b = b_1 + b_2$, индексы 1 и 2 относятся соответственно к катиону и аниону.

Для ионов NH_4^+ и Cs^+ характерно размещение в узлах V-структуры воды ($a_1 = 1$ $v_1 = 0$). Ионы K^+ и Rb^+ могут размещаться одновременно в каркасе и в пустоте ($a_1 = 1$ $v_1 = 0$ и $a_1 = 0$ $v_1 = 1$). В случае ионов Li^+ и Na^+ возможны варианты размещения в узлах или междоузлиях ($a_1 = 1$ $v_1 = 0$ или $a_1 = 0$ $v_1 = 1$).

В случае формиат-иона осуществляется размещение типа $a_2 = 1$ $b_2 = 2$ (рис.2, в), т.е. замещаются один узел и две полости ажурной структуры воды. Ацетат-ион размещается по типу $a_2 = 2$ $b_2 = 1$, т.е. поляр-

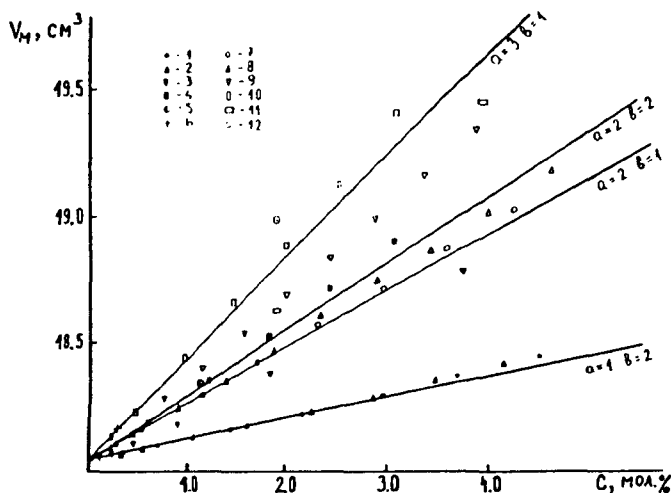
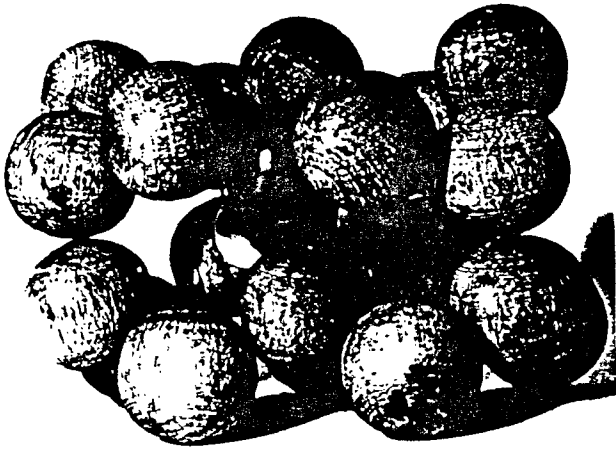


Рис.1. Молярные объемы растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония при 291К. Прямые - теоретические зависимости. 1 - LiHCOO , 2 - NaHCOO , 3 - KHCOO , 4 - NH_4HCOO , 5 - RbHCOO , 6 - CsHCOO , 7 - LiCH_3COO , 8 - NaCH_3COO , 9 - KCH_3COO , 10 - $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, 11 - RbCH_3COO , 12 - CsCH_3COO .

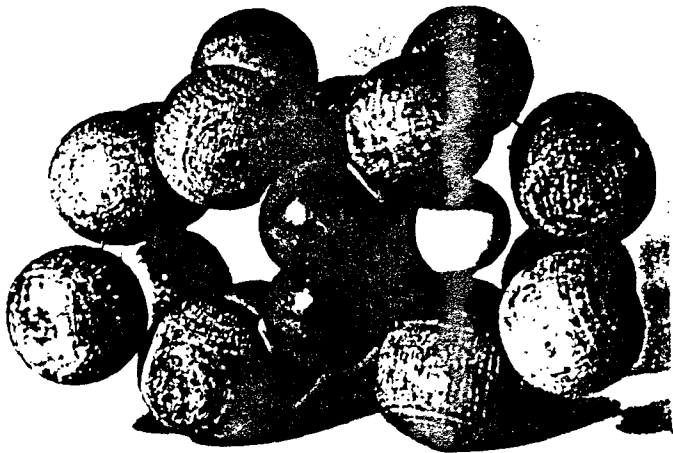
ная группа иона наиболее оптимальным образом размещается при $a_2=2$. Неполарная группа $-\text{CH}_3$ размещается в междуузлиях при этом ее Н-атомы направлены в сторону центров гофрированных колец исходной V-структуры воды (рис.2,б). Предлагаемый способ размещения CH_3 -группы вне узлов сетки Н-связей аналогичен размещению в клатратных кристаллогидратах.

По характеру окружения ионов в сетке воды выделены их координационные числа (К.Ч.). Для HCOO^- К.Ч. ≈ 4 , а для CH_3COO^- К.Ч. ≈ 6 . Из геометрических данных найдены верхние пределы первой структурной области водных растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония (табл.1).

Была изучена электропроводность растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония при 283, 298, 313К в широком концентрационном интервале. Изотермы электропроводности имеют типичную для водных растворов электролитов форму с максимумом на концентрационной зависимости (рис.3). Из имеющихся данных по максимальным значениям α и по наклону восходящей ветви изотермы



а)



б)

Рис.2. Модели размещения формат (а) и ацетат (б) иона в исходной структуре воды.

Таблица 1.

Характеристики водных растворов карбоксилатов щелочных металлов и аммония по данным электропроводности и геометрического анализа

Соль	К.Ч. ионов	Геометр. предел мол%	С.в макс.ж при 298К мол%	Г.Ч. соли	Г.Ч. _A ^{***}
Отрицательно гидратирующиеся катионы					
NH ₄ CH ₃ COO	NH ₄ =4, CH ₃ COO=6	9,1	8,5 - 8,9 8,9 - 9,2*	10-11 10	6-7 6
KCH ₃ COO	K=4, CH ₃ COO=6	9,1 (7,7)**	9,0 10,0*	10 9	6 5
RbCH ₃ COO	Rb=4, CH ₃ COO=6	9,1 (7,7)**	8,9 9,2 - 9,6*	10 9-10	6 5-6
CsCH ₃ COO	Cs=4, CH ₃ COO=6	9,1	8,4 - 8,5 8,6 - 9,2*	11 10-11	7 6-7
KHCOO	K=4, HCOO=4	11,1 (9,1)**	12,6 13,0*	7 7	3 3
CsHCOO	Cs=4, HCOO=4	11,1	12,2 12,5*	7 7	3 3
NH ₄ HCOO	NH ₄ =4, HCOO=4	11,1	14,0 (лит.)	6	~2
Положительно гидратирующиеся катионы					Г.Ч. _{K⁺} ^{****}
LiHCOO	Li=4, HCOO=4	11,1	5,9 - 6,0 6,0*	16 16	12 12
LiCH ₃ COO	Li=4, CH ₃ COO=6	9,1	4,2 4,5*	22 21	16 15
NaCH ₃ COO	Na=4, CH ₃ COO=6	9,1 (7,7)**	6,0 6,6*	16 14	10 8

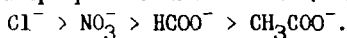
* - данные электропроводности при 313К.

** - при К.Ч. катионов 6.

*** - при К.Ч. катионов 4.

**** - при К.Ч. формиат иона 4 и ацетат иона 6.

электропроводности, следует что, рост α в рядах систем с различными анионами минимален в случае растворов карбоксилатов. В наибольшей степени это относится к растворам ацетата лития и связывается как с гидратацией, так и с ассоциацией ионов. Последовательность изменений одинакова при различных катионах (Li, NH₄, K, Cs):



По данным температурной зависимости α рассчитаны энергии активации (E_{α}) растворов. Как видно из рис. 4, специфика максимума не выделяется в этом случае. В ряду катионов $E_{\text{Li}} > E_{\text{Na}} > E_{\text{NH}_4} > E_{\text{K}} > E_{\text{NB}} > E_{\text{CS}}$. при этом E_{α} формиатов меньше, чем E_{α} ацетатов. Этот ряд отвечает степени связанности в гидратных оболочках ионов.

По максимуму α найдены граница существования объемной структурированной воды и гидратные числа (Г.Ч.), относящиеся как к соли в целом, так и к отдельным ионам (табл. 1). При К.Ч. = 4 для катионов щелочных металлов и аммония в случае отрицательно гидратирующихся катионов можно приблизительно оценить гидратное число формиат и ацетат-ионов: Г.Ч._{HCOO⁻} \approx 3-2 и Г.Ч._{CH₃COO⁻} \approx 6. Эти Г.Ч. соответствуют К.Ч. этих ионов, полученным на основе структурно-геометрических моделей, рассматривающих соседние позиции в сетке воды. Таким образом, большие концентрации, при которых реализуются максимумы α в растворах формиатов, по сравнению с растворами ацетатов, в первую очередь связаны с различными К.Ч. ацетат и формиат-ионов. В случае положительно гидратирующихся катионов (Li, Na), Г.Ч. солей больше, чем сумма К.Ч. катионов и анионов. В этом случае гидратные числа полностью или частично включают вторую координационную сферу катионов, которая является также и второй сферой карбоксилатных анионов. Таким образом, образование новой подсистемы, формируемой ионами и определяющей максимум α , по концентрациям начинается несколько раньше. Это подтверждается результатами полученными при сравнении концентрационных границ существования первой структурной области по данным геометрического анализа и электропроводности (табл. 1). Таким образом, концентрационный переход является не просто следствием количественного накопления стерических несоответствий, изменения связей или усиления ион-ионного взаимодействия, а структурной перестройкой при дефиците воды, где идет объединение исходных и вновь появившихся ионов в новую "полимерную" подсистему, состоящую из ионов и молекул воды.

Рис.3. Изотермы удельной электропроводности растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония при 298К.

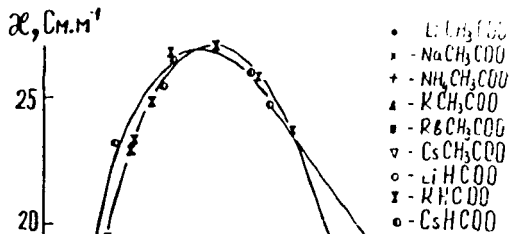
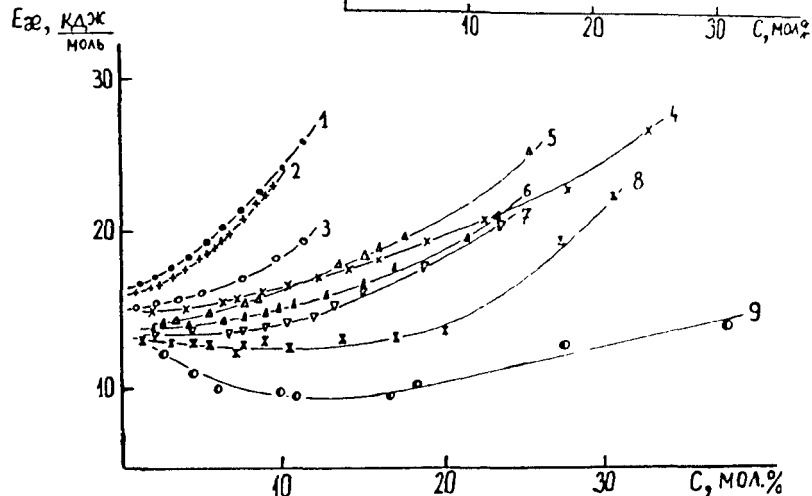


Рис.4. Зависимости энергии активации удельной электропроводности в интервале 283-313К: 1-LiCH₂COO, 2-NaCH₂COO, 3-LiHCOO, 4-NH₄CH₂COO, 5-KCH₂COO, 6-RbCH₂COO, 7-CsCH₂COO, 8-KHCOO, 9-CsHCOO.



В четвертой главе представлены экспериментальные данные о изменениях гидратационных характеристик (ϵ_s) и молекулярно-кинетического состояния систем (τ , ΔH_{ϵ}^{++} , ΔS_{ϵ}^{++}) при наличии в конкретных растворах различных функциональных групп (полярная карбоксильная группа и неполярная $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) и при наличии слабо положительно или отрицательно гидратирующихся катионов.

Растворы формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония исследованы впервые в широком диапазоне частот, концентраций при трех температурах (табл.2).

Таблица 2
Водные растворы карбоксилатов, исследованы в работе

Электролит	Концентрация, мол. %	Температура, К	Частота*, ГГц
LiHCOO	0,85;2,0;3,42;4,84; 5,98;6,64;7,37;9,47; 11,11	283;298;313	7,0;10,2; 16,0;23,5
KHCOO	1,25;2,92;3,18;5,20; 6,99;7,18;7,50;8,80; 10,2;10,8;11,19;11,8; 13,79;17,85	283;298;313	10,2;16,0; 23,5
CsHCOO	2,5;3,3;4,2;7,8	283;298;313	7,0;10,2; 16,0;23,5
LiCH_3COO	0,96;2,0;3,0;4,0; 5,17;6,2;7,42;8,6; 9,96;11,27	283,298,313	7,0,10,2, 16,0;23,5
NaCH_3COO	4,75;5,63;6,08; 6,47;7,42;8,29; 8,85;9,35	283;298;313	7,0;16,0; 23,5
KCH_3COO	1,65;2,42;3,22; 5,41;7,59;8,44; 13,47;15,3;25,65	283;298;313	7,0;10,2; 13,0;14,0; 16,0,23,5, 25,0,26,0
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$	1,88;3,92;6,17;7,15; 8,67;10,28;12,07; 14,07;16,12;19,22; 22,76;28,0;34,3	283;298;313	7,0;10,2; 14,0;16,0; 23,5;25,0
CsCH_3COO	1,91;4,15;6,58;7,42; 8,88;10,21;11,75; 13,14;15,07;18,84; 23,78	283;298;313	7,0;10,2; 16,0;23,5

* - Часть диэлектрических характеристик изучена в Волгоградском педагогическом институте.

Примеры диаграмм Коула-Коула при различных концентрациях солей представлены на рис.5. Как видно зависимости ϵ'_d (ϵ') для

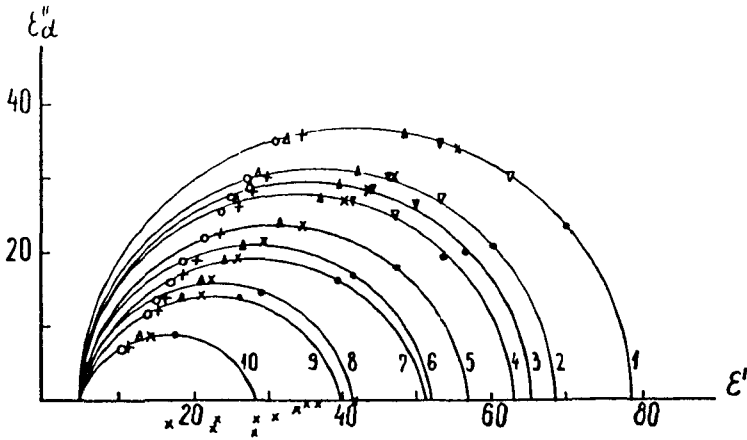


Рис.5. Диаграммы Коула-Коула для растворов KCH_2COO при 298K и концентрациях: 1 - H_2O ; 2 - 1,65 мол%; 3 - 2,42 мол%; 4 - 3,22 мол%; 5 - 5,41 мол%; 6 - 7,59 мол%; 7 - 8,44 мол%; 8 - 13,47 мол%; 9 - 15,3 мол%; 10 - 25,65 мол%.

растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов хорошо описываются полуокружностью в всей области концентраций. В табл.3 сравниваются диэлектрические характеристики разбавленных и высококонцентрированных растворов. Параметр распределения времен релаксации (α) для концентрированных растворов увеличивается в 10-20 раз и составляет примерно 0,2-0,3 (табл.3), т.е. характерной особенностью высококонцентрированных систем является увеличение распределения конфигураций. Соответственно, если новые сложные долгоживущие ионные группировки появляются в растворе, то их релаксация должна наблюдаться при более низких частотах. Тем самым, изменения времени релаксации можно связать главным образом с молекулами воды. С ростом концентрации солей наблюдается уменьшение ϵ_S . При этом, экспериментальные данные характеризуют высококонцентрированные растворы как системы с диэлектрической константой $\epsilon_S \approx 30-40$. Это поляризационная характеристика отражает гидратационные свойства нового электролитно-водного растворителя за границей первой концентрационной зоны. Время диэлектрической релаксации отражает общую вращательную подвижность молекул воды в растворе и должно иметь два вклада: τ_1 - в гидратных оболочках вокруг иона

Таблица 3.

Диэлектрические характеристики в разбавленных и концентрированных водных растворах карбоксилатов щелочных металлов и аммония

Соль	С, мол. %	ϵ_s			α		
		283К	298К	313К	283К	298К	313К
H ₂ O	0,0	84,0	78,4	73,2	0,0	0,0	0,0
LiHCOO	0,85	75,7	71,3	66,2	0,01	0,0	0,01
	2,0	68,0	66,4	60,7	0,01	0,02	0,00
	-	-	-	-	-	-	-
	9,47	51,2	48,3	44,0	0,11	0,09	0,05
	11,11	47,0	45,1	42,1	0,13	0,10	0,06
KHCOO	1,25	73,2	69,2	64,7	0,0	0,01	0,01
	2,95	65,7	63,8	59,0	0,01	0,04	0,03
	-	-	-	-	-	-	-
	13,79	41,7	44,4	40,7	0,15	0,23	0,20
	17,85	37,4	42,8	38,5	0,19	0,29	0,22
CsHCOO	2,50	71,1	68,4	63,7	0,0	0,02	0,0
	3,3	65,4	60,5	59,5	0,02	0,0	0,07
LiCH ₃ COO	0,96	74,9	72,5	68,1	0,0	0,02	0,03
	2,0	69,9	68,8	63,8	0,03	0,05	0,04
	-	-	-	-	-	-	-
NaCH ₃ COO	9,96	39,2	39,1	45,22	0,15	0,08	0,14
	11,27	31,8	35,2	41,8	0,16	0,08	0,13
	4,75	55,1	53,5	49,1	0,07	0,04	0,0
	-	-	-	-	-	-	-
	8,85	39,3	45,6	39,0	0,12	0,15	0,03
KCH ₃ COO	9,35	38,8	44,2	38,2	0,14	0,14	0,03
	1,65	71,9	68,5	63,6	0,01	0,0	0,0
	2,42	65,8	65,5	61,0	0,0	0,01	0,01
	-	-	-	-	-	-	-
	15,3	37,2	40,2	34,9	0,13	0,13	0,03
NH ₄ CH ₃ COO	25,65	30,2	28,4	27,9	0,33	0,17	0,13
	1,88	77,6	70,7	64,3	0,04	0,04	0,01
	-	-	-	-	-	-	-
CsCH ₃ COO	22,76	28,0	29,2	25,7	0,24	0,15	0,0
	1,91	74,1	70,6	63,8	0,03	0,04	0,01
	-	-	-	-	-	-	-
	23,74	32,5	31,2	26,6	0,35	0,19	0,0

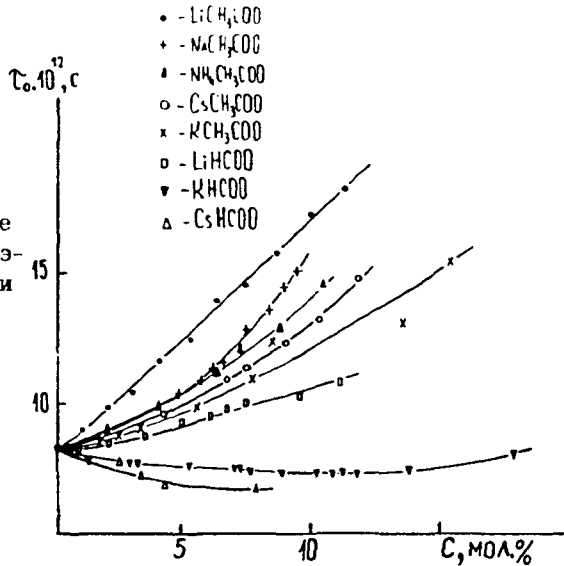


Рис.6. Концентрационные зависимости времени диэлектрической релаксации при 298К.

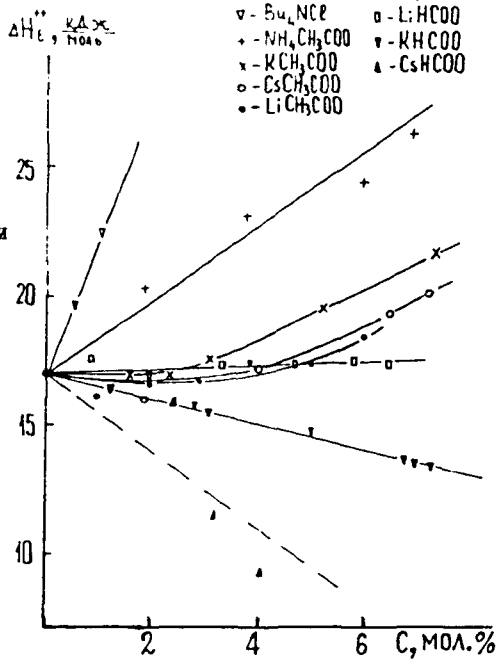


Рис.7. Энтальпия активации процесса диэлектрической релаксации. Для Bu_4NCl - литературные данные.

и τ_2 за пределами первой координационной сферы. В концентрированных растворах, где объемная вода практически нет, $\tau \approx \tau_1$, т.е. связано с гидратными оболочками и новыми ионно-водными группировками. Из рис.6, где представлены концентрационные зависимости τ для исследованных растворов, видно что электролиты могут оказывать различное действие на подвижность молекул воды. Все ацетаты приводят к замедлению подвижности молекул воды в ряду: $\tau_{Cs} \leq \tau_K \leq \tau_{NH_4} \leq \tau_{Na} < \tau_{Li}$. В случае формиатов для растворов $LiHCOO$ τ не меняется в первой концентрационной зоне и увеличивается при больших концентрациях (когда гидратные оболочки объединяются). Это же наблюдается по данным ΔH_E^{++} . В то же время τ и ΔH_E^{++} для растворов $KHCOO$ и $CsHCOO$ уменьшается.

Величины ΔH_E^{++} и ΔS_E^{++} использованы для оценки изменения степени связанности и структурированности гидратных оболочек ионов в растворах. Из рис.7 видно, что изменения в растворах формиатов сходно с действием других полярных гидрофильных частиц и противоположно действию ацетат иона (для которого можно допустить гидрофобную гидратацию). Соответственно, нарушающее гидрофильное взаимодействие полностью снимает эффекты гидрофобной гидратации неполярной группы $-CH$ формиат-иона (если она есть). Рост ΔH_E^{++} и ΔS_E^{++} для ацетатов калия, аммония, цезия можно связать с гидратной оболочкой неполярной группой $-CH_3$ ацетат-иона. В этом случае структурирующий эффект неполярной группы преобладает над нарушающим воду воздействием катионов и полярной группы в растворе. Особенности растворов карбоксилатов лития связаны с тем, что как для формиатов, так и ацетатов, здесь не наблюдается падение τ (как в растворах $LiCl$ или растворах других щелочных металлов). С другой стороны особенности температурной зависимости τ и величины ΔH_E^{++} показывают, что рост τ в случае растворов лития обусловлен другими причинами, чем в случае остальных ацетатов (т.к. $\Delta H_{Li} < \Delta H_K \leq \Delta H_{Cs} < \Delta H_{NH_4}$). Большое увеличение τ определяется факторами связанными с ΔS_E^{++} , т.е. с большим распределением конфигураций и малом изменении ΔS_E^{++} при переходе на вершину потенциального барьера. Это соответствует выводам о большом наборе различных ионно-водных группировок, образуемыми литием, для которого характерна ассоциация и который, в отличие от ионов K^+ и Cs^+ , формирует свою собственную систему направленных связей в концентрированных растворах.

Таким образом, можно предложить следующие конкретные варианты структурной перестройки в зависимости от гидратации катионов (положительная и отрицательная) и анионов (гидрофобная и гидрофильная), а также взаимодействий разных функциональных групп (полярные и неполярные) (рис.8).

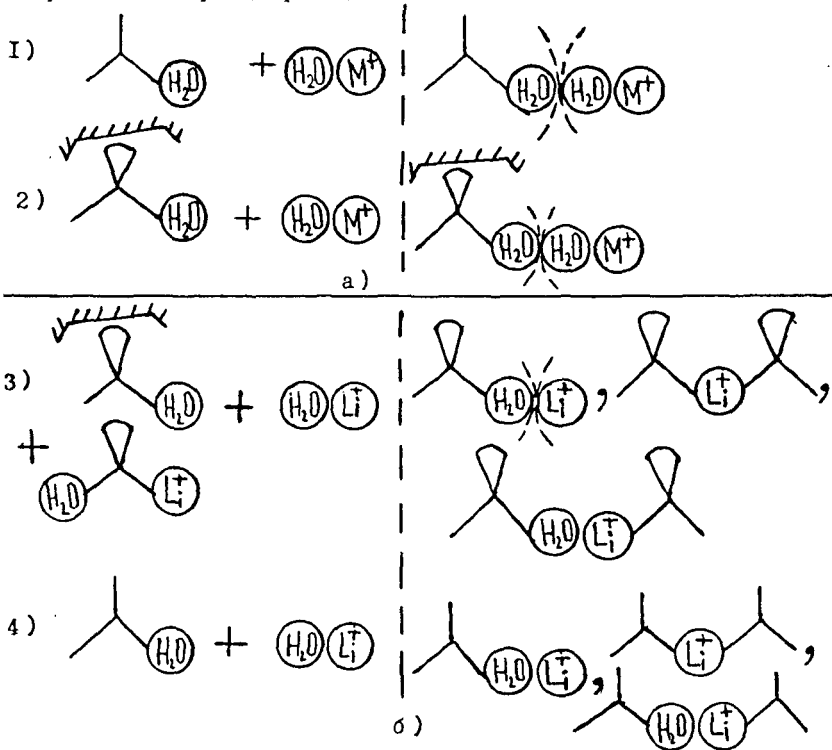
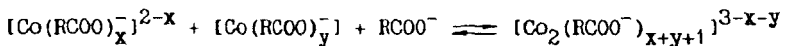


Рис.8. Варианты структурной перестройки растворов для различных катионов и анионов: а - отрицательно гидратирующиеся катионы (K, Cs , NH_4); б - положительно гидратирующиеся катионы (Li); 1,4 - в случае формат иона (HCOO^-); 2,3 - в случае ацетат иона (CH_3COO^-); --- - гидрофобная гидратация; --- - первая координационная сфера.

В главе пятой приведены результаты исследования межмолекулярных взаимодействий и характера перераспределения связей в много-

компонентных растворах в разных концентрационных областях на примере систем вида: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{M}^I\text{CH}_3\text{COO} - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Электронные спектры поглощения $\text{Co}(\text{II})$ в растворах ацетатов щелочных металлов показывают существенные отличия при переходе к высоким концентрациям фонового электролита. В этих растворах полоса поглощения $\text{Co}(\text{II})$ с $\nu_{\text{макс.}} \sim 20\,000\text{ см}^{-1}$, отвечающая псевдооктаэдрическим комплексам кобальта в растворе, сильно смещается в низкочастотную область. С ростом концентрации фонового электролита контур рассматриваемой полосы сильно изменяются. Резкие изменения вида и параметров спектра происходят характерным образом в узком концентрационном интервале, так что изменения легко идентифицируются. Для различных систем это наблюдается в разной степени. На рис.9 представлены зависимости положения максимума ($\nu_{\text{макс.}}$) поглощения $\text{Co}(\text{II})$ и молярного коэффициента экстинкции (ϵ) от концентрации фонового электролита. Характерные отличия концентрационных зависимостей спектральных характеристик $\text{Co}(\text{II})$ в растворах ацетатов можно интерпретировать, предполагая наличие процессов в растворе, определяющих разную дегидратацию первой и второй координационных сфер иона $\text{Co}(\text{II})$ при разных ионах фонового электролита. Для растворов RbCH_3COO и CsCH_3COO молярный коэффициент экстинкции иона $\text{Co}(\text{II})$ в концентрированных растворах примерно в 200 раз выше, чем в начальной области концентраций и здесь можно предположить образование сложных ионных группировок $\text{Co}(\text{II})$ с взаимным влиянием ионов $\text{Co}(\text{II})$ через мостиковые ацетатные группы (как в растворах KCH_3COO). В таком случае образование димерных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ может быть выделено на концентрационной шкале, как первая стадия возникновения ионной "полимерной" структуры раствора. Реакция их образования может быть представлена следующей схемой:



В растворах $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при постоянной концентрации $\text{CsCH}_3\text{COO} = 3.75$ моль/л обнаруживаются димерные комплексы при сравнении зависимостей $I(c)$ и $I(c^2)$, где I - интенсивность полосы поглощения $\text{Co}(\text{II})$. В случае растворов LiCH_3COO концентрационные изменения $\nu_{\text{макс.}}$ и ϵ относительно невелики и димерные комплексы $\text{Co}(\text{II})$ не

Рис.9. Зависимости молярного коэффициента экстинкции (ϵ) и положения максимума ($\nu_{\text{макс}}$) полосы поглощения Co(II) от концентрации фонового электролита.

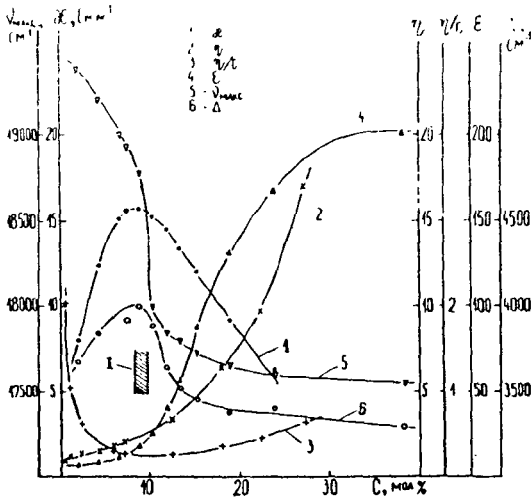
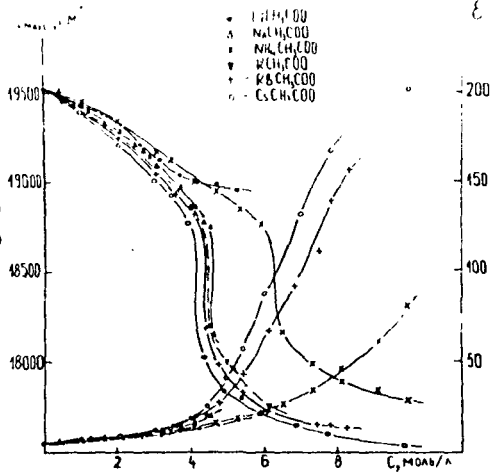



Рис.10. Концентрационные зависимости различных свойств для растворов CsCH_3COO : 1 - электропроводность; 2 - вязкость; 3 - молекулярная вязкость; 4 - молярный коэффициент экстинкции; 5 - положение максимума полосы поглощения Co(II) ; 6 - полуширина полосы поглощения Co(II) ;  - геометрический предел существования структуры воды.

образуются. Эти различия объясняются большей степенью связанности ацетат иона в случае иона Li по сравнению с остальными щелочными металлами. Тем самым, подтверждаются данные электропроводности и диэлькометрии об отличиях структурного перехода к электролитно-водному растворителю в случае положительно и отрицательно гидратирующихся катионов.

Таким образом, при рассмотрении различных свойств растворов карбоксилатов щелочных металлов и аммония обнаруживаются изменения на кривых состав-свойство. Обычно они находятся в одной узкой области концентраций, т.е. практически совпадают по концентрациям. Совпадение концентрационных изменений различных свойств (α , η , η/c , Δ , ϵ , $v_{\text{макс}}$ - (рис.10)) указывает на то, что при этих концентрациях происходят существенные изменения межчастичных взаимодействий и объемная вода отсутствует. Образование сложных группировок ионов включает изменение первой и второй координационной сферы, т.е. меняются дальнесферные корреляции в расположении частиц, которые в первой области задавались структурой воды. Все это позволяет считать, что такой переход является структурной перестройкой в узкой концентрационной области. Указанные особенности нового электролитно-водного растворителя влияют на поведение диаграмм растворимости тройных водно-солевых систем. Изменение взаимодействий и структуры растворов в высококонцентрированной зоне проявляются в изменениях изотерм растворимости тройных систем и характере выделения фаз. Это видно при сравнении диаграмм состав-свойство и состав-растворимость в исходных двойных и тройных системах. Как показывает анализ формиатных и ацетатных систем, выделение двойных соединений типично для таких растворов за границей существования структуры воды. Наличие группировок $(M^+AM^+)_{n}$, где $n > 1$, образуемых одним из компонентов, может рассматриваться как условие, необходимое для появления таких соединений. Второе условие связано с дифференциацией в образовании форм вида $M^I AM^I$ и $M^{II} AM^{II}$ и возможностью появления совместных ионных форм для M^I и M^{II} при перераспределении связей ион-вода и ион-ион в условиях дефицита воды. Все эти взаимодействия лучше реализуются в электролитно-водном растворителе при отсутствии объемной воды. Поэтому, данные о концентрационных границах могут использоваться для прогнозирования вида диаграмм растворимости и выделения двойных солей.

Выводы:

1. Предложены модели размещения формиат и ацетат ионов в исходной V-структуре воды, в которых сохраняется трансляционный порядок узлов сетки воды и изменяется ориентационный порядок вблизи ионов. Определены координационные числа ионов по отношению к молекулам воды: К.Ч. формиат иона ≈ 4 , К.Ч. ацетат иона ≈ 6 . Найдены концентрации перестройки водоподобной структуры раствора для формиатов и ацетатов щелочных металлов и аммония. За указанной границей должны проявляться новые реакции образования ионных или ионно-водных "полимерных" группировок даже при равномерном распределении частиц по раствору.

2. Изучена удельная электропроводность трех формиатных систем (LiHCOO , KHCOO , CsHCOO) и шести ацетатных систем (LiCH_3COO , NaCH_3COO , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, KCH_3COO , RbCH_3COO , CsCH_3COO) в широком интервале концентраций и при температурах 283, 298, 313 К. На кривых состав-свойство выделены максимумы удельной электропроводности, определяющие границу первой концентрационной зоны растворов. Найдены гидратные числа ионов, которые в случае отрицательно гидратирующихся катионов (К, Cs, NH_4) соответствуют К.Ч. этих ионов, полученным на основе структурно-геометрического анализа, а в случае положительно гидратирующихся Li и Na исключают вторую координационную сферу.

3. Впервые изучены диэлектрические СВЧ-характеристики водных растворов формиатов и ацетатов щелочных металлов в широкой области концентраций и частот. Выделены основные различия диэлектрических характеристик в разбавленных и концентрированных растворах. Высококонцентрированные растворы обладают большим распределением ионно-водных группировок по сравнению с водой. Они характеризуются как системы с диэлектрической константой $\epsilon_3 \approx 30-40$.

4. Определены молекулярно-кинетические характеристики процесса диэлектрической релаксации - время релаксации и активационные характеристики. Для ацетатов τ увеличивается в ряду: $\tau_{\text{H}_2\text{O}} < \tau_{\text{K}} \leq \tau_{\text{Cs}} \leq \tau_{\text{NH}_4} < \tau_{\text{Na}} < \tau_{\text{Li}}$, а для формиатов: $\tau_{\text{Cs}} < \tau_{\text{K}} < \tau_{\text{H}_2\text{O}} < \tau_{\text{Li}}$. Действие формиат иона сходно с действием других гидрофильных частиц. Для ацетат иона характерна гидрофобная гидратация. Выделена специфика поведения карбоксилатов лития, которая связана с большой ассоциацией и способностью образования собственной системы направленных

связей ионом I.1.

5. Методом электронной спектроскопии изучено влияние фонового электролита на комплексообразование ионов Co(II) в разбавленных и концентрированных растворах на примере систем $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{M}^I\text{CH}_3\text{COO} - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^I = \text{Li}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$. В растворах CsCH_3COO обнаружены димерные образования $\text{Co}^{2+} - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{Co}^{2+}$. В случае LiCH_3COO они не обнаруживаются.

6. Совокупность изученных свойств растворов позволяет интерпретировать главные черты концентрационного перехода от разбавленных к концентрированным растворам как структурную перестройку в узкой концентрационной области где исчезает объемная вода и появляются сложные ионные группировки. Выделяются конкретные варианты перестройки в зависимости от различных катионов (положительно и отрицательно гидратирующиеся) и анионов (с гидрофильной и гидрофобной гидратацией) в растворах.

Список работ по теме диссертации:

1. Переход к электролитно-водному растворителю в растворах формиатов Li и Cs и их электропроводность // Химия и технология редких щелочных элементов: [Тезисы докладов VII Всесоюзная конференция]. - Апатиты, 1988. - С.9091 (в соавторстве с А.К.Лященко, А.С.Лилеевым)
2. Использование СВЧ диэлектрической радиоспектроскопии для физико-химического анализа водно-солевых систем // [Тезисы докладов VII Всесоюзное совещание химическому анализу]. - Фрунзе, 1988. - С.35 (в соавторстве с А.К.Лященко, А.С.Лилеевым, В.С.Харькиным).
3. О ионных взаимодействиях в концентрированных растворах тройных систем $\text{LiCH}_3\text{COO} - \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsCH}_3\text{COO} - \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{H}_2\text{O}$. // Деш. в ЦНТИ. - София. - № НД 4774/88 (в соавторстве с А.Ф.Бориной, А.К.Лященко)
4. Комплексообразование иона Co(II) в концентрированных водных растворах ацетатов // Проблемы сольватация и комплексообразования растворов: [Тезисы докладов IV Всесоюзное совещание]. - Иваново, 1989. - С.120 (в соавторстве с А.Ф.Бориной, А.К.Лященко)
5. Электропроводность водных растворов формиатов щелочных металлов // Журн. неорг. химии. - 1989. - Т.34, №8. - С.2148-2151 (в соавторстве с А.К.Лященко, А.С.Лилеевым, С.М.Портновой)
6. О влиянии фонового электролита на образование димерных комплексов Co(II) в водных растворах ацетатов щелочных металлов //

// Коорд. химия. - 1990. - Т. 16, № 6. - С. 839-842 (в соавторстве с А.Ф.Бориной, А.К.Лященко).

7. Максимум удельной электропроводности и гидратные числа в растворах карбоксилатов щелочных металлов (в печати в Журнале неорганической химии).

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Л.И.С.' or similar, written in a cursive style.