

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ИВАНОВ АЛЕКСАНДР АЛЕКСЕЕВИЧ

Структура, электропроводность и другие физико-химические
свойства концентрированных растворов водно-электролитных
систем.

Специальность 02. 00. 01 - неорганическая химия
02. 00. 04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва, 1992 г.

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

Официальные оппоненты :

доктор химических наук
член-корр. РАН Е. Г. Ипполитов

доктор химических наук
профессор А. Ф. Воробьев

доктор химических наук
профессор Г. М. Полтарацкий

Ведущая организация:

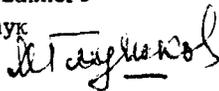
Институт химии неводных растворов РАН

Защита состоится 14 марта 1992 г., в 10 часов на заседании Специализированного Совета Д. 002. 37. 01 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 119907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский пр., 31, ИОНХ РАН

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы РАН.

Автореферат разослан 4 декабря 1992 г.

Ученый секретарь Специализированного
Совета кандидат химических наук



М. А. Глушкова



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Успешное решение многих проблем науки и техники тесно связано с уровнем знаний о природе и свойствах водных систем в широком интервале параметров. Поэтому для разработки и внедрения новых экологически чистых технологических процессов и методов получения материалов с заранее заданными свойствами нужно располагать достоверными и взаимосогласованными данными о физико-химических свойствах растворов, используемых в этих процессах. Особый интерес представляют малоизученные концентрированные и многокомпонентные растворы, которые обычно используются на практике.

Получение таких сведений имеет важное значение для развития теории растворов. Актуальность этой задачи заключается в том, что основным источником знаний о структуре растворов и ее изменении в зависимости от состава или других параметров являются данные по физико-химическим свойствам растворов. Современный уровень теории не позволяет получать численные данные по свойствам растворов расчетным путем и предсказывать их зависимость от концентрации и температуры, а экспериментальное изучение свойств растворов отстает от потребности науки и практики. Поэтому актуальной задачей является получение обобщенного описания зависимости свойств растворов от изменения параметров, как проявления единой закономерности, выраженной в виде физико-химической диаграммы, которое может быть использовано в научной и практической деятельности. Эту задачу можно решить, исходя из основных принципов физико-химического анализа, используя диаграммы состав-свойство. В данной работе с этих позиций рассматривается удельная электропроводность - одно из важнейших физико-химических свойств; данные по удельной электропроводности в водных растворах различной компонентности необходимы при решении технологических проблем и для получения информации о структуре водных растворов электролитов.

Критерием общности и справедливости обнаруженных закономерностей является установление корреляций между изменениями электропроводности и другими свойствами растворов, а также молекулярными характеристиками электролитов. Данные о структурных характеристиках растворов и установление взаимосвязи изменения структу-

ры растворов с физико-химическими свойствами позволяют интерпретировать экспериментальные результаты на молекулярном уровне, прогнозировать изменения свойств растворов в широком интервале составов при различных температурах и вести направленный поиск новых жидкофазных материалов с заданными свойствами.

В связи с этим основной целью настоящей работы является установление общих закономерностей изменения электропроводности растворов в двух, трех и четырехкомпонентных водно-электролитных системах, выявление связей между установленными закономерностями с другими свойствами и особенностями молекулярного строения растворов в широкой области концентраций.

В диссертации защищаются следующие научные положения:

1. Обобщенное описание зависимостей удельной электропроводности растворов двух, трех и четырехкомпонентных водно-электролитных систем от состава при различных температурах.

2. Данные о переходной области, концентрациям которой, соответствуют максимум на изотермах удельной электропроводности в растворах бинарных систем, линия максимумов в тройных и поверхность максимумов в четверных водно-электролитных системах. Она разделяет всю концентрационную область жидких растворов на две структурные зоны: 1 - с водоподобной упорядоченностью и 2 - с упорядоченностью на основе связей жидких электролитов.

3. Гипотеза о полимерной природе концентрированных растворов и стекол, образующихся в водно-электролитных системах.

4. Данные об аномально низких значениях энергии активации электропроводности растворов в системах вода-кислота и вода-кислота-соль и их структурная интерпретация.

Научная новизна работы. Установлена взаимосвязь изменения электропроводности и структуры растворов, заключающаяся в том, что концентрациям максимума на изотермах удельной электропроводности в бинарных, линии максимумов в тройных и поверхности максимумов в четверных растворах водно-электролитных системах соответствует переходная область, которая разделяет весь концентрационный интервал существования жидких растворов на две структурные зоны: 1 - относительно разбавленные растворы с водоподобной упорядоченностью и 2 - концентрированные с упорядоченностью на основе связей жидких электролитов (раславоподобная).

На основании литературных и новых, полученных в работе экспериментальных данных по электропроводности растворов в многокомпонентных водно-электролитных системах (27 бинарных, 10 тройных

и одна четвертая) установлены общие закономерности изменения этого свойства при последовательном переходе от двух к трех и четырехкомпонентным растворам в широком интервале концентраций при различных температурах и показано, что если в пограничных бинарных системах на изотермах удельной электропроводности имеются максимумы, то и в смешанных растворах любой компонентности в сечениях с постоянным отношением электролитов всегда будут максимумы.

Получены новые экспериментальные данные по спектральным характеристикам растворов (00-валентным колебаниям в растворах CaCl_2 , $\nu_1 \text{JO}_3^-$ в растворах HJO_3 и Co^{+2} в растворах LiCl , CsCl , MgCl_2 в широком интервале параметров) из которых следует, что изменения спектральных характеристик имеют различия в разбавленных и концентрированных растворах, что связано с изменениями в межмолекулярных взаимодействиях.

Показано, что изменения вида зависимости ряда свойств и спектральных характеристик от состава и температуры происходит в узкой области концентраций - переходной области - которой соответствуют максимумы на изотермах удельной электропроводности. При этих концентрациях происходит структурная перестройка в растворах.

Установление структурной природы максимума удельной электропроводности позволило определить концентрации переходной области в растворах разнотипных электролитов различной компонентности, что дает возможность прогнозировать вид зависимости свойств растворов в водно-электролитных системах от состава и температуры.

Впервые показано, что концентрированные раствора многих водно-электролитных систем имеют полимерную природу. Полимеры образуются при неравномерном распределении ионов за счет направленных (ковалентных или водородных) связей между катионами и анионами с наличием или отсутствием молекул воды в полимерных цепях. Наиболее склонны к полимеризации электролиты с сильногидратированными катионами (H^+ , Li^+ , Mg^{+2} , Al^{+3}) и с кислородсодержащими анионами, причем для менее симметричных анионов (NO_3^- , JO_3^- , CN_3COO^-) вероятность образования полимеров выше, чем для симметричных (галогенидных).

Впервые показано, что в структурной зоне с водоподобной упорядоченностью в ряде систем вода-кислота и вода-кислота-соль наблюдаются аномально низкие энергии активации электропроводности, обусловленные дополнительным механизмом миграции протонов в этих

растворах. В структурной зоне с расплавоподобной упорядоченностью образование полимеров, приводит к снижению подвижности частиц в растворах, что фиксируется данными по электропроводности и обуславливает стеклообразование в водно-электролитных системах.

Новые результаты, методы и положения, а также обобщение литературных данных, защищаемые в диссертации позволили сформулировать новое научное направление : Исследование и использование данных по электропроводности растворов в многокомпонентных водно-электролитных системах в качестве чувствительного индикатора структурных изменений в растворах и прогнозирования их свойств.

Практическая ценность работы.

1. На основании исследования электропроводности и других свойств растворов в многокомпонентных сернокислотных системах разработаны физико-химические основы технологии осадительных ванн вискозного производства и рекомендована замена токсичного и дефицитного сульфата цинка на сульфат магния в растворах осадительных ванн, что подтверждается актом опытно-промышленной проверки и внедряется в производство.

2. Данные о свойствах и структуре растворов в стеклообразующих водно-электролитных системах используются при прогнозировании склонности этих растворов к стеклообразованию и при получении стекол с заранее заданными свойствами.

3. Численные данные по электропроводности водных растворов необходимы для автоматического кондуктометрического контроля технологических сред и могут быть использованы в качестве справочных данных в системе ГСССД. Исследования по электропроводности растворов входят в программу МКП "Водные растворы".

Апробация работы. Результаты диссертации были представлены на 5, 6, 7 и 8 Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Москва 1976, Киев 1983, Фрунзе 1988, Саратов 1991); на 4, 5, 6 и 8 Менделеевской дискуссии по проблемам растворов (Иваново 1975, Ленинград 1978, Харьков 1983, Ленинград 1991); на 3 и 5 Всесоюзном совещании "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах" (Иваново 1984, Харьков 1989); на I Всесоюзном симпозиуме по экспериментальному исследованию эндогенного рудообразования (Новосибирск 1977); на 10 Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (Киев 1978); на Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей" (Фрунзе 1982); на 6 Всесоюзной конфе-

ренции по химии и технологии щелочных металлов (Ашхабад 1983); на Всесоюзном симпозиуме "Дифракционные методы в химии" (Суздаль 1988); на Всесоюзной школе по физико-химическому анализу (Ереван 1986); на семинаре ИОНХ БАН (София 1976); на семинаре по физической химии растворов (Ленинград 1990); на научных конференциях сотрудников ИОНХ РАН (1973, 1978, 1979, 1987 и 1989).

Публикации. Содержание диссертации отражено в 50 публикациях в научных журналах (Ж. неорг. химии, Докл. АН СССР, Координ. химии, Ж. структ. химии, Изв. ВУЗов) и в сборниках Всесоюзных совещаний.

Основные обобщающие положения диссертации сформулированы лично автором и изложены в 5 публикациях (без соавторов). Вместе с тем на основе развитого автором подхода и для его подтверждения в диссертации широко используются данные, полученные и опубликованные совместно с Валяшко В. М., Лепешковым И. Н., Ляшенко А. К., Кириленко И. А., Виноградовым Е. Е., Портновой С. М., Орловой В. Т. и др., а также результаты кандидатской работы Зайцевой Л. А., выполненной под руководством автора.

Всем моим соавторам приношу искреннюю признательность за активное и плодотворное сотрудничество.

Выполнение этой работы в значительной степени стало возможным благодаря содействию и поддержке, которую автор неизменно получал от заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора химических наук, профессора Лепешкова И. Н. и заведующего лабораторией, доктора химических наук Валяшко В. М.

Автор приносит глубокую благодарность всем сотрудникам лабораторий химии растворов и водно-солевых систем (заведующий лабораторией, доктор химических наук Валяшко В. М.), химии и технологии природных солей (заведующий лабораторией, доктор химических наук Данилов В. П.), структуры водных растворов (заведующий лабораторией, доктор химических наук Ляшенко А. К.) ИОНХ РАН за поддержку и помощь в выполнении работы.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех частей (15 глав), заключения, общих выводов, списка литературы (344 ссылки) и приложения. Диссертация изложена на страницах текста, содержит 38 таблиц и иллюстрирована 83 рисунками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Часть I. Электропроводность растворов электролитов.

В гл. I и II (литературный обзор) приведены основные понятия и определения электропроводности растворов электролитов, современные теоретические воззрения; достоинства, недостатки и границы применимости различных теорий электропроводности. Обсуждается связь электропроводности с другими кинетическими свойствами растворов. Рассмотрены вопросы использования кондуктометрии в физико-химическом анализе жидких систем и достижения в этой области.

Показано, что для анализа данных по электропроводности концентрированных многокомпонентных растворов удобно использовать удельную электропроводность $\chi = \sum n_i \lambda_i$, где n_i и λ_i концентрация и подвижность ионов, входящих в электролитную систему.

Основываясь на теориях Френкеля и Эйри, а, температурную зависимость удельной электропроводности, как и любого другого кинетического свойства, можно представить уравнением:

$$\chi = A(T) \exp E_{ак} / RT \quad (1)$$

где: $E_{ак}$ - показатель степени, в принятой терминологии энергия активации и $A(T)$ - предэкспоненциальный множитель, являются температурно-зависимыми величинами. $E_{ак}$ имеет смысл потенциального барьера преодолеваемого ионами в процессе миграции. Энергия активации связана с другой важной характеристикой - температурным коэффициентом электропроводности:

$$\beta\chi = 1/\chi \, d\chi/dT = - E_{ак}/RT^2 \quad (2)$$

Энергия активации электропроводности связана с энергиями активации других кинетических свойств растворов (как и температурные коэффициенты) и их зависимости от состава системы могут быть использованы для структурной интерпретации.

Гл. 3 и 4 описана методика определения электропроводности, плотности и вязкости растворов и результаты экспериментального определения электропроводности в растворах бинарных систем вода-электролит в широкой области концентраций вплоть до насыщенных (в некоторых системах и пересыщенных) растворов при различных температурах. Обсуждается общий вид зависимости удельной электропроводности и энергии активации электропроводности от концентрации.

Измерения электропроводности проводили в U-образных стеклянных ячейках с платиновыми электродами, используя мосты переменного тока на частотах 10-20 кГц. Для измерения электропроводности насыщенных и пересыщенных растворов использовались ячейки различных конструкций, в зависимости от электрохимичес-

ких свойств измеряемых объектов. Ячейки термостатировались с точностью $0,05^{\circ}\text{C}$. Анализ ошибок эксперимента показал, что относительная погрешность в определении удельной электропроводности составляет $0,5\%$.

По этой методике определена электропроводность в водных растворах хлоридов, нитратов и сульфатов щелочных металлов; хлоридов Mg^{+2} , Al^{+3} , In^{+3} , Ga^{+3} ; сульфатов Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} ; NH_4HCOO , $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и стеклообразующих растворов $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и HNO_3 . Были также определены вязкость и плотность растворов сульфатов Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} в широком интервале концентраций при различных температурах.

Характерным свойством изотерм удельной электропроводности в большинстве изученных растворов является наличие максимума (max χ), который появляется в том случае, если электролит образует достаточно концентрированные растворы. Отсутствие максимумов на изотермах в растворах ряда электролитов (KCl , K_2SO_4 , $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$ и т. д.) связано лишь с недостаточной растворимостью этих электролитов в воде.

Из табл. 1, где представлены данные по концентрациям максимумов удельной электропроводности растворов в системах вода-соль и из табл. 2, в которой приведены параметры максимумов в водных растворах кислот и гидроксидов видно, что имеется достаточное количество экспериментальных примеров наличия максимума электропроводности (рис. 1). Данные рис. 3, на котором приведены типичные изотермы удельной электропроводности, экспериментально полученные во всем интервале концентраций вплоть до 100% расплава электролита и анализ топологии диаграмм электропроводность-концентрация позволяют утверждать, что максимум является обязательным свойством изотерм удельной электропроводности растворов в системах вода-электролит.

Концентрации максимумов зависят от заряда ионов и их гидратации (рис. 1). При увеличении зарядов ионов (например в ряду Li^+ , Mg^{+2} , Al^{+3}) рис. 2, концентрация максимумов закономерно уменьшается. Для однотипных электролитов он находится в относительно узкой области концентраций (для 1:1 электролитов $n = 7-10$ молекул воды на моль соли, для 2:1 $n = 20-25$ и т. д.). При уменьшении гидратации (например, для 1:1 электролитов при переходе от Li^+ к Cs^+) концентрации максимумов закономерно увеличиваются. Из табл. 1 и 2 следует, что концентрации max χ для большинства растворов кислот и гидроксидов находятся в области concentra-

ций соответствующих макс χ 1:1 электролитам и в области 1:2 для слабодиссоциированных карбоновых кислот и их производных. При этом для сильных одноосновных кислот (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄) концентрации макс χ практически совпадают с макс χ солей лития с соответствующими анионами.

В растворах слабых кислот концентрации максимумов не коррелируют со степенью диссоциации (со степенью диссоциации кислот связаны величины электропроводности в макс χ).

Табл. 2

Параметры максимумов на изотермах удельной электропроводности в водных растворах гидроксидов и кислот.

Электролит	t ^o C	концентр. мол. %	уд. электр. χ , См/м	pK при 25 ^o C	п. моли H ₂ O на моль эд.
LiOH	0	5,6	20,0		16,8
NaOH	25	8,0	42,0		11,5
KOH	25	12,0	66,0		7,33
RbOH	20	11,0	58,0		8,1
CsOH	20	9,0	56,5		10,1
NH ₄ OH	18	7,5	0,11	4,75	12,3
HF	0	70,0	68,0	3,18	0,42
HCl	25	10,39	84,81		8,62
HBr	25	10,17	83,72		8,83
HI	25	9,72	80,97		9,28
HClO ₄	25	9,13	76,98		9,95
HNO ₃	25	11,24	86,03		7,89
H ₂ SO ₄	25	7,30	82,60		12,7
H ₂ Cr ₂ O ₇	25	5,0	67,0		19,0
H ₂ SiF ₆	20	4,5	62,0		21,2
HSO ₃ CF ₃	25	6,3	45,0		14,8
HJO ₃	25	12,0	37,6	0,804	7,33
H ₃ PO ₄	25	14,5	23,25	2,12	5,89
HCOOH	25	15,0	1,07	3,57	5,66
CH ₃ COOH	25	7,0	0,17	4,75	13,3
C ₂ H ₃ COOH	25	4,0	0,12	4,87	24,0
C ₃ H ₇ COOH	25	3,0	0,11	4,82	32,3
CH ₂ ClCOOH	25	4,5	1,70	2,86	21,2
CHCl ₂ COOH	25	4,0	9,00	1,30	24,0
CCl ₃ COOH	25	4,5	25,0	0,89	21,2

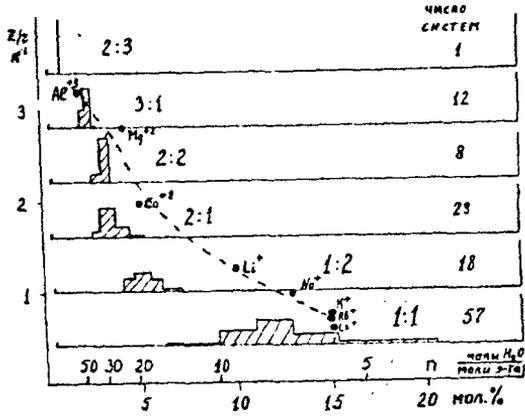


Рис. 1 Зависимость концентрации максимумов на изотермах удельной электропроводности от типа электролита и отношения заряда катиона к радиусу z/r (штриховая линия).

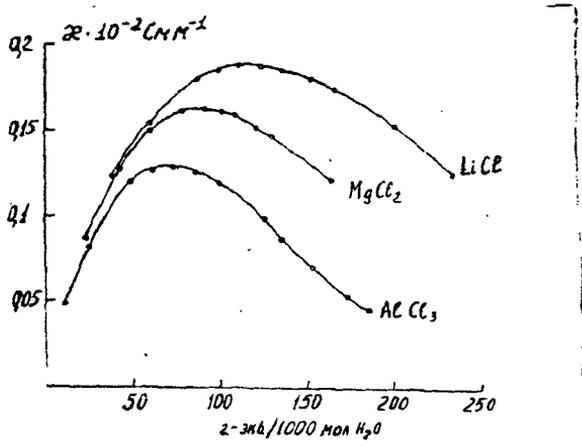


Рис. 2 Изотермы удельной электропроводности водных растворов хлоридов Li, Mg и Al при 25°C.

При изменении константы диссоциации кислот на порядки, концентрации максимумов меняются незначительно (табл. 2), причем, концентрации максимумов в растворах слабых кислот закономерно уменьшаются с увеличением размера молекулы кислоты.

Концентрации $\max \chi$ в растворах, в которых происходит комплексообразование или ассоциация ионов (например, галогениды Co^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , In^{+3} и т. д.) находятся в той же области концентраций, что и для электролитов, менее склонных к комплексообразованию или ассоциации (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3}).

С увеличением температуры максимумы всегда смещаются в область больших концентраций.

Из температурной зависимости удельной электропроводности были рассчитаны энергии активации электропроводности по ур. (1), показанные на рис. 4, из которого видно, что в относительно разбавленных растворах $E_{ак}$ могут иметь различный наклон в зависимости от гидратации ионов и действия ионов на структуру воды (для отрицательно гидратированных ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ наблюдается резкое падение $E_{ак}$ в этой области концентраций). В концентрированных растворах $E_{ак}$ неизменно возрастает.

Температурный сдвиг максимума определяется температурными коэффициентами электропроводности, которые пропорциональны $E_{ак}$ (ур. 2). Для большинства электролитов $E_{ак}$ в концентрированных растворах выше, чем в разбавленных, поэтому максимум сдвигается в сторону больших концентраций при увеличении температуры.

Таким образом, изотермы удельной электропроводности в водных растворах различных электролитов имеют подобную форму, характеризующуюся максимумом. Возникновение $\max \chi$ является общим свойством растворов всех систем вода-электролит, а его положение на концентрационной шкале зависит от природы электролита и характера его взаимодействия с водой.

В гл. 5 обсуждаются общие закономерности изменения электропроводности растворов в тройных системах вода-два электролита от состава при различных температурах. Анализ базируется на экспериментальных данных по электропроводности смешанных растворов в системах $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{HCOO-Cd(HCOO)}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Me}_n(\text{SO}_4)_m\text{-H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Na}^+$, Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} ; $\text{H}_2\text{PO}_4\text{-Mg(H}_2\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{Mg(NO}_3)_2\text{-CO(NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ изученных в широком интервале концентраций при различных температурах.

В тройных системах удельную электропроводность можно предста-

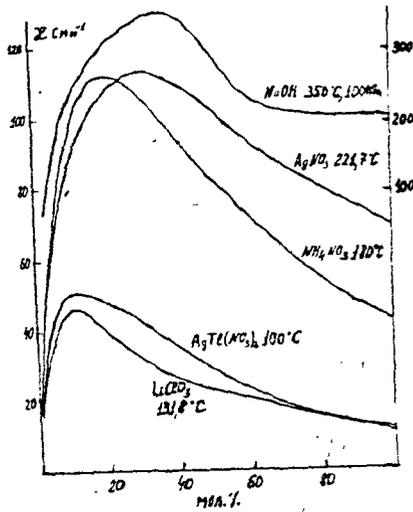


Рис. 3 Изотермы удельной электропроводности растворов в системах вода-электролит.

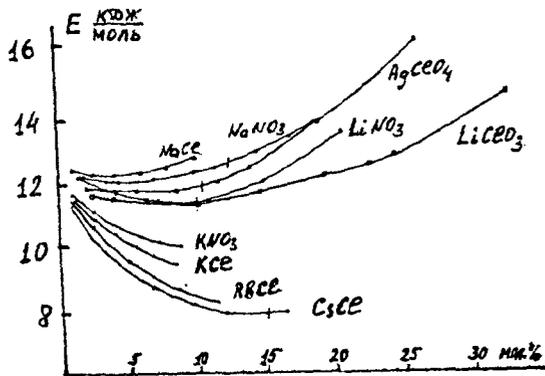


Рис. 4 Энергии активации электропроводности растворов 1:1 электролитов, рассчитанные в интервале температур $25-75^\circ\text{C}$.

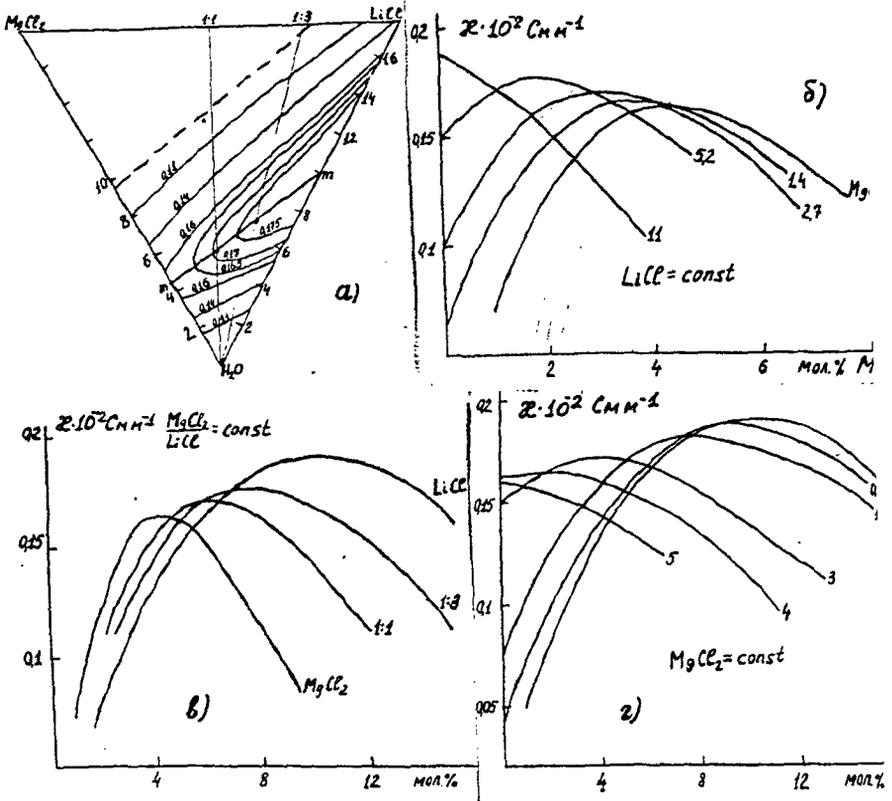
вить в виде изотермической поверхности в трехгранной призме, в основании которой лежит треугольник составов, а высоты отвечают значениям удельной электропроводности. Изотермическую поверхность удельной электропроводности изображают в виде проекции изолиний (линий с постоянным значением удельной электропроводности) так называемых изокондукт на треугольник составов (рис. 5а,). В растворах систем вода-два электролита принципиальное строение изотермической поверхности удельной электропроводности остается неизменным для любых электролитов. В области разбавленных растворов увеличение содержания электролитов повышает электропроводность, чему соответствует подъем поверхности, затем достигаются максимальные значения и дальнейший рост концентрации электролитов обязательно приводит к падению электропроводности.

Вид изотермической поверхности удельной электропроводности в значительной мере определяется различием величин электропроводности в растворах пограничных систем вода-электролит. В качестве критерия такого различия удобно принять отношение величин электропроводности в максимумах на изотермах двойных систем ($\chi_{\max 1} / \chi_{\max 2}$). Если это отношение близко к 1 (например, в системе $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$), то поверхность проводимости имеет складку с осевой линией, соединяющей максимумы на изотермах двойных систем (рис. 5а). В случае больших различий в значениях электропроводности пограничных систем поверхность характеризуется общим наклоном от более проводящей двойной системы к менее проводящей, а складка становится менее выраженной. Эти выводы подтверждает анализ различных сечений изотермической поверхности удельной электропроводности.

Так как изотермы удельной электропроводности в бинарных растворах различных электролитов имеют одинаковую форму, характеризующуюся максимумами (гл. 4), то для описания поверхности удельной электропроводности наиболее информативными являются сечения с постоянным отношением электролитов, изучение электропроводности в которых позволяет при непрерывном переходе от одной пограничной системы к другой получить линию максимумов удельной электропроводности в тройной системе (рис. 5б).

Сечения с постоянным содержанием одного из электролитов имеют сложную и разнообразную форму в зависимости от отношения электропроводности растворов в пограничных двойных системах (рис. 5 б, г).

Анализ сечений с постоянным содержанием воды (рис. 6) пока-



зывает, что отклонения от аддитивности в исследуемых системах отрицательны и возрастают с ростом концентрации электролитов в растворе. В растворах солей они малы - не более 3-5 %, в растворах, содержащих кислоты, эти отклонения достигают 20 %. Малые отклонения от аддитивности в смешанных растворах солей позволили рассчитать значения удельной электропроводности трехкомпонентных растворов, исходя из данных по проводимости бинарных систем по аддитивной схеме в ряде систем с удовлетворительным согласием расчетных и экспериментальных данных.

Основным элементом диаграмм является линия максимумов, соединяющая максимумы пограничных систем и проходящая через максимумы в сечениях тройных систем с постоянным отношением электролитов. В гл. 4 показано, что возникновение максимумов на изотермах удельной электропроводности является общим свойством растворов всех систем вода-электролит и его параметры находятся в непосредственной зависимости от молекулярных характеристик электролитов и характера их взаимодействия с водой. Очевидно, что эти представления можно распространить и на смешанные растворы электролитов, так как форма концентрационной зависимости удельной электропроводности сохраняется такой же, как и в бинарных системах. Таким образом, концентрация максимумов удельной электропроводности в бинарных системах соответствует линиям максимумов на треугольнике составов в тройных системах.

Анализ топологии поверхности электропроводности указывает на взаимосвязь отклонений линии максимумов от прямой соединяющей максимумы в пограничных бинарных системах с величинами и знаком отклонений значений электропроводности от аддитивности в смешанных растворах. Если отклонения от аддитивности положительны, то отклонения линии максимумов будут в сторону меньших концентраций, если отклонения отрицательны то в сторону больших концентраций. Из экспериментальных данных следует, что при минимальных отклонениях от аддитивности, линия максимумов близка к прямой, а в случае больших отрицательных отклонений, линия максимумов смещается в область больших концентраций от прямой соединяющей максимумы в пограничных бинарных системах.

Энергии активации электропроводности смешанных растворов тройных систем обычно располагаются между соответствующими значениями $E_{ак}$ в бинарных растворах и имеют вид концентрационной зависимости как и в бинарных растворах (рис. 7). Исключение составляют серноокислотные растворы сульфатов Na, Mg, Zn и Al, $E_{ак}$

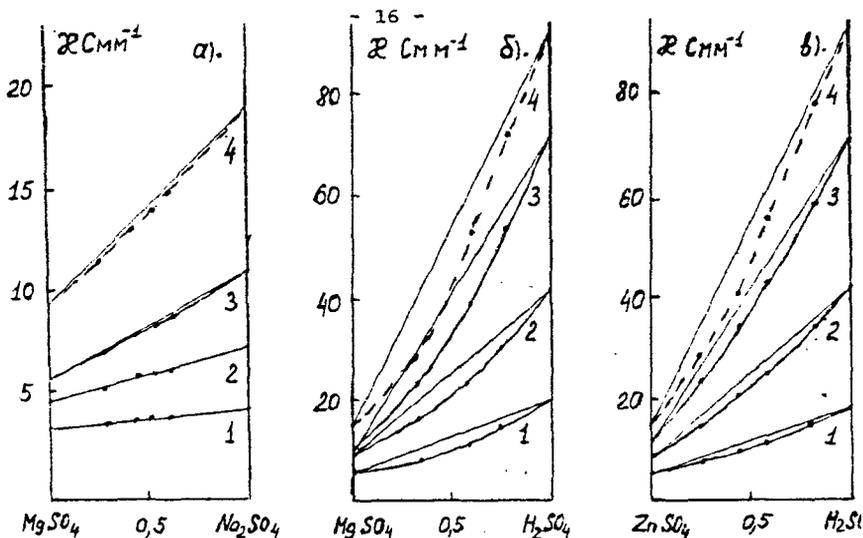


Рис. 6 Отклонения экспериментальных значений удельной электропроводности от аддитивной прямой в растворах систем Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O а) H_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O б) и H_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O в). I - Σ масс. % = 5 (25°C), 2 - Σ масс. % = 10 (25°C), 3 - Σ масс. % = 20 (25°C), 4 - Σ масс. % = 20 (50°C).

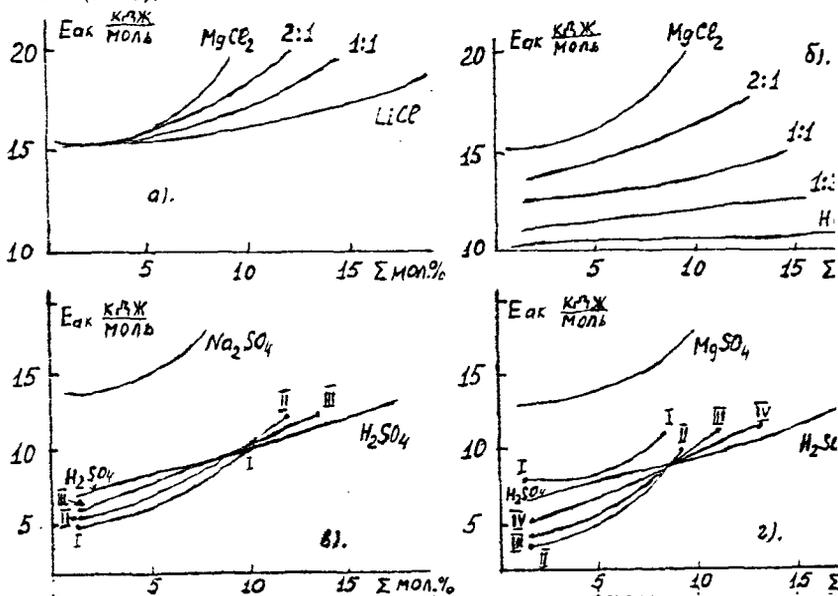


Рис. 7 Энергии активации электропроводности растворов в системах LiCl - MgCl_2 - H_2O а), HCl - MgCl_2 - H_2O б), H_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O в), H_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O г). Цифрами у линий обозначены сечения с постоянным отношением электролитов.

которых в ряде сечений смешанных растворов, лежат ниже, чем $E_{ак}$ растворов серной кислоты рис. 7. Для этих систем наблюдаются аномально низкие значения $E_{ак}$ в неконцентрированных растворах, до концентрационной области соответствующей максимумам на изотермах удельной электропроводности. В концентрированных растворах эти аномалии исчезают и наблюдается закономерный переход $E_{ак}$ от растворов кислоты к растворам соли, как и в других водных растворах электр литов (рис. 7).

В гл. 5 рассматриваются данные по электропроводности растворов в четырехкомпонентных системах вода-три электролита. Проведено экспериментальное исследование электропроводности растворов в системе $H_2SO_4-Na_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ при 25 и 50°C . Данные по свойствам растворов этой системы имеют практическое значение, так как они являются моделью растворов осадительных ванн, применяемых в вязкозном производстве.

В четырехкомпонентных системах удельную электропроводность можно представить в тетраэдре составов в виде поверхностей с равными значениями электропроводности (поверхности изокондукт) и в виде поверхностей, в которых удельная электропроводность имеет максимальные значения. В зависимости от отношений величин электропроводности в пограничных бинарных системах может наблюдаться различный вид этих поверхностей. На рис. 8 показаны возможные варианты изменения вида поверхностей с равными и максимальными значениями электропроводности в растворах четырехкомпонентных систем при $\chi^A_{max} = \chi^B_{max} = \chi^C_{max}$ (а), $\chi^A_{max} = \chi^B_{max} < \chi^C_{max}$ (б) и $\chi^A_{max} < \chi^B_{max} \ll \chi^C_{max}$ (в).

В четырехкомпонентных системах вода-три электролита удельную электропроводность растворов удобно определять в сечениях с постоянным отношением двух каких-либо электролитов, что позволяет непрерывно перейти от одной пограничной тройной системы к другой. Экспериментальное исследование электропроводности растворов в этих сечениях системы $H_2SO_4-Na_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ показало, что изотермы удельной электропроводности и другие особенности изотермической поверхности удельной электропроводности аналогичны таковым для трехкомпонентных серноокислотных растворов.

Используя данные по электропроводности пограничных тройных систем (гл. 5), а также полученные экспериментальные данные по растворам четырехкомпонентной системы, были построены изотермические поверхности изокондукт и поверхность максимальных значений удельной электропроводности, которые показаны на рис. 8г в

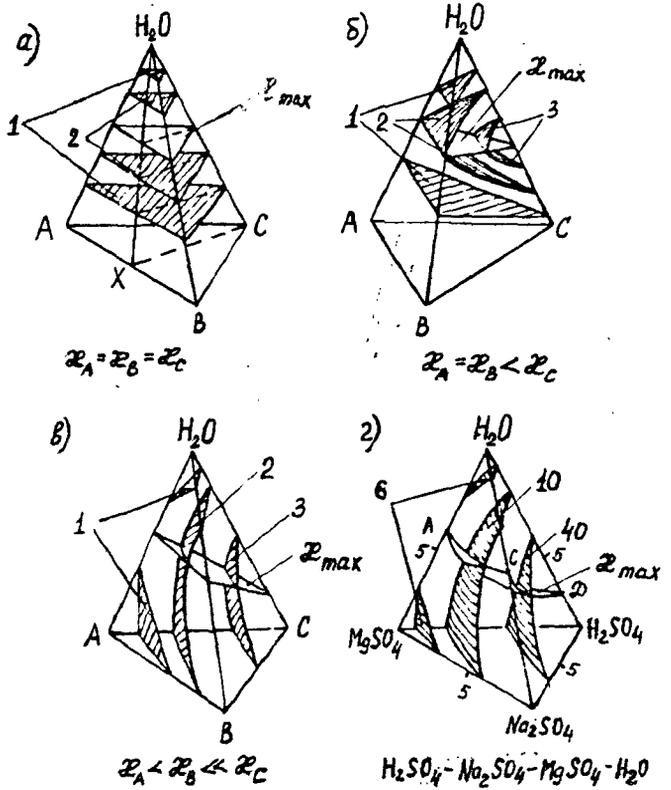


Рис. 8 Удельная электропроводность растворов в четырехкомпонентных системах а), б), в), - схема и г) - экспериментальные данные по системе $H_2SO_4 - Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$. 1, 2, 3 - поверхности с одинаковыми значениями и x_{max} - с максимальными значениями удельной электропроводности.

тетраэдре составов при 25°C и ограничены поверхностями растворимости в системе. Поверхности изокондукт имеют отклонения в сторону менее проводящей тройной системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (из-за сложности изображения на рис. 8г приведены только три изотермические поверхности со значениями $\chi = 6, 10$ и 40 См/м). Поверхность с максимальными значениями удельной электропроводности АСД, проходящая через максимумы на изотермах удельной электропроводности бинарных систем (точки А, С, D) и через линии максимумов в пограничных тройных системах (линии AD, CD, AC) представляет собой поверхность выпуклую в сторону больших концентраций электролитов.

Проведен также анализ данных по отклонению от аддитивности смешанных растворов четырехкомпонентных систем и зависимостей энергии активации электропроводности от состава растворов системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, который показал, что эти зависимости качественно не отличаются от таковых для соответствующих трехкомпонентных растворов.

Таким образом, проведенное исследование многокомпонентных растворов позволило проследить влияние компонентности на электропроводность растворов при последовательном переходе от двух к трем, а затем и четырехкомпонентным системам и показать, как максимум удельной электропроводности, который изображается точкой на изотермах в двухкомпонентных системах вода-электролит, переходит в линию максимумов в трехкомпонентных системах вода-два электролита, и в поверхность максимумов в четырехкомпонентных системах вода-три электролита.

Несмотря на сложность зависимостей электропроводности от состава в различных сечениях многокомпонентных водных растворов электролитов, можно однозначно утверждать, что если в пограничных бинарных системах на изотермах удельной электропроводности имеются максимумы, то и в смешанных растворах любой компонентности в сечениях с постоянным отношением электролитов всегда будут максимумы. Причем концентрации этих максимумов связаны с молекулярными характеристиками электролитов.

Часть II . Структурные характеристики водных растворов электролитов.

В гл. 7 (литературный обзор) рассмотрены данные о структуре воды и водных растворов в широкой области концентраций. Анализ современных представлений о структуре жидкой воды показал, что наиболее приемлемой является модель непрерывной случайной сетки

водородных связей, согласно которой в жидкой воде сохраняется тетраэдрическая координация молекул воды, образуя непрерывную сетку водородных связей во всем объеме. Структуру разбавленных растворов обычно рассматривают исходя из того, что растворение неводных компонентов не приводит к существенному нарушению сетки водородных связей в системе, а структуру концентрированных растворов как искаженную структуру кристаллогидрата или его расплава.

Перестройка структуры раствора происходит в зоне переходных концентраций, называемых "границей полной гидратации" (К. П. Мищенко), "границей дальней гидратации" (Г. А. Крестов), "зоной существования водной и кристаллогидратной структур" (О. Я. Самойлов), "критической областью концентраций" (. Сато), " переходом от структур с ионно-парными сольватоконплексами к квазирешетчатой структуре растворов" (Д. К. Дорош), "предел существования водоподобной структуры раствора" (А. К. Ляшенко), "границей применимости гидратной концепции" (М. К. Хрипун), "область гидратных расплавов" (Г. Эмонс, В. Фойгт).

Однако, выделение структурных зон имеет в большинстве случаев произвольный характер, зависит от модельных представлений авторов и не подтверждено всесторонним анализом экспериментальных данных.

В. М. Валяшко на основе анализа фазовых равновесий и различных физико-химических свойств растворов при повышенных температурах показал, что поведение разбавленных растворов и чистой воды, с одной стороны, концентрированных растворов и расплавов - с другой имеют определенную аналогию. На этом основании утверждается единообразие структур в пределах концентрационных зон и вводится понятие о переходной области концентраций как о концентрациях структурной перестройки раствора.

При рассмотрении возможности применения данных различных методов для интерпретации структурных изменений происходящих в растворах при изменении концентрации и температуры, отмечено, что наиболее убедительные доказательства значительных различий в строении концентрированных и разбавленных растворов основаны на спектральных и дифракционных методах.

В гл. 8 приведены результаты исследования межмолекулярных взаимодействий в растворах LiCl , CsCl , MgCl_2 и LiNO_3 методом спектроскопии Co^{+2} .

Электронные спектры поглощения Co^{+2} были использованы в

качестве чувствительного индикатора для изучения межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах электролитов. При этом малая и постоянная концентрация Co^{+2} , не оказывая существенного влияния на структуру исследуемого раствора, позволяет получать качественные спектры поглощения.

Съемку спектров растворов Co^{+2} постоянной концентрации равной 0,01 моль/л в изомолярных сериях растворов LiCl , CsCl , MgCl_2 и LiNO_3 проводили на приборе Specord UV-VIS в области частот 28000-12500 см^{-1} при температурах 20, 50 и 80°C.

В водных растворах галогенидов установлено наличие двух типов координации Co^{+2} : октаэдрической (с частотами поглощения 20000-21000 см^{-1}) и тетраэдрической (с частотами поглощения 14000-16000 см^{-1}). При увеличении концентрации галогенидов анионы входят в октаэдрические комплексы Co^{+2} и при некоторых концентрациях возникают тетраэдрические комплексы. Из рис. 9 видно, что заметные количества тетраэдрических комплексов Co^{+2} появляются при концентрациях электролитов 4-5 г.-экв./л. этим же концентрациям соответствует резкий сдвиг частоты максимума октаэдрического комплекса.

Как видно из рис. 9 катионный состав хлоридных растворов оказывает существенное влияние на процессы образования ацидокомплексов Co^{+2} , концентрация которых уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{+2}$. Увеличение температуры приводит к уменьшению концентрации электролитов при которых появляются тетраэдрические комплексы, при этом в растворах CsCl количество $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ становится больше, чем в эквимольных растворах LiCl .

Наблюдаемые зависимости комплексообразования Co^{+2} от катионного состава растворов могут быть рассмотрены на основе молекулярно-кинетических представлений. В концентрированных растворах, где взаимодействия вода-вода не играют существенной роли, состояние 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 растворах LiCl связи катион-вода сильнее, чем в растворах CsCl , поэтому связывание иона хлора в растворах LiCl будет меньше, чем в растворах CsCl и комплексообразование Co^{+2} в растворах CsCl должно быть меньше, чем в эквимольных растворах LiCl , что и наблюдается (рис. 9).

Таким образом, проведенное спектрофотометрическое исследование и молекулярно-кинетический анализ полученных данных показы-

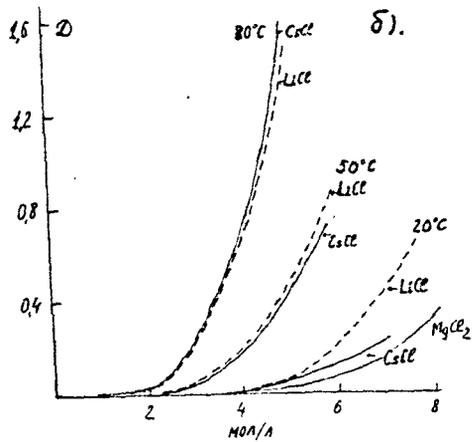
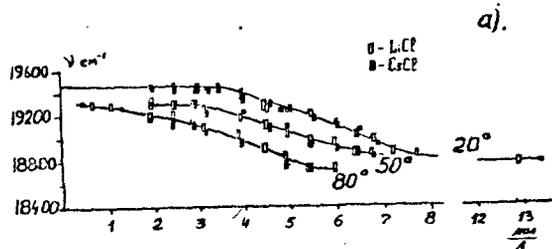


Рис. 9 Зависимость положения частоты максимума полосы поглощения октаэдрических комплексов Co^{2+} от концентрации LiCl и CsCl при постоянной концентрации $CoCl_2$ в растворе (0,01 мол/л) (а), и оптическая плотность поглощения тетраэдрических комплексов Co^{2+} при $\nu = 14480 \text{ см}^{-1}$ (б) при температурах 20, 50 и 80°С.

вают, что в растворах хлоридов лития, цезия и магния, начиная с концентраций 4-5 г. -экв./л, которые находятся в области концентраций соответствующих максимумам на изотермах удельной электропроводности, возникают структурные образования типичные для безводного расплава (тетраэдрические комплексы), а структура воды в растворе разрушена.

В Гла 9 описаны экспериментальная установка, методика измерения и результаты исследования ИК-спектров воды и водных растворов CaCl_2 различных концентраций на полосе OH -колебаний молекул H_2O при температурах до 388°C и давлениях до 150 МПа.

Валентные колебания воды весьма чувствительные к нарушению ближайшего окружения, являются удобным индикатором изменения строения растворов в зависимости от состава и других параметров.

ИК-спектры снимались в высокотемпературной ячейке высокого давления рефлекторного типа с сапфировым окном на спектрофотометре UR-20. Из экспериментальных спектров пропускания H_2O и H_2O были рассчитаны молярные коэффициенты поглощения OH -колебаний при помощи ЭВМ. Эти данные использовались для получения контура полосы поглощения OH -колебаний в воде и водных растворах CaCl_2 , который имеет простую почти симметричную форму с одним максимумом, и спектральных характеристик: частоты максимума поглощения ν_m и интегральной интенсивности V .

Из рис. 10 видно, что добавление первых порций электролита в воду приводит к разнонаправленному сдвигу максимума полосы поглощения и интегральной интенсивности в зависимости от температуры. При высоких температурах происходит низкочастотный сдвиг максимума, свидетельствующий об усилении межмолекулярных связей воды в присутствии CaCl_2 , тогда как при низких температурах максимум поглощения смещается в сторону высоких частот, указывая на структурноразрушающее воздействие электролита на воду. Из рис 10 следует, что и при низких и при высоких температурах заметные изменения спектральных характеристик при изменении концентрации происходят лишь в разбавленных растворах, что указывает на постепенное разрушение водоподобной структуры разбавленных растворов. Начиная с концентраций 4-5 мол. % CaCl_2 , увеличение концентрации электролита практически не сказывается на спектре внутримолекулярных колебаний воды, указывая на неизменность состояния молекул воды в растворе.

В разбавленных водных растворах с водоподобной структурой, характеризующейся наличием сетки водородных связей, увеличение

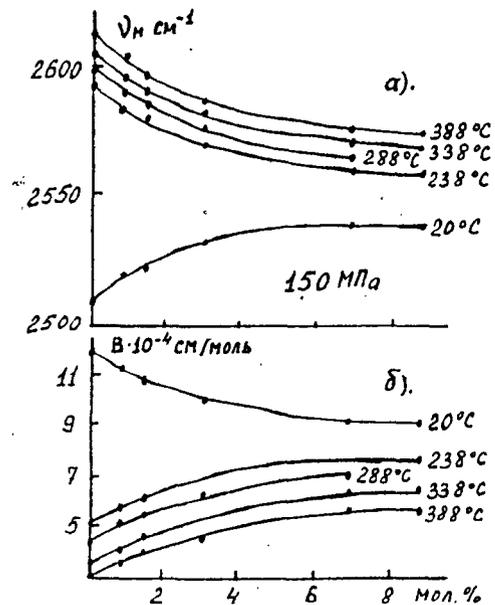


Рис. 10 Зависимость частоты максимума поглощения а) и интегральной интенсивности б) OD -колебаний от концентрации в водных растворах CaCl_2 при давлении 150 МПа и различных температурах.

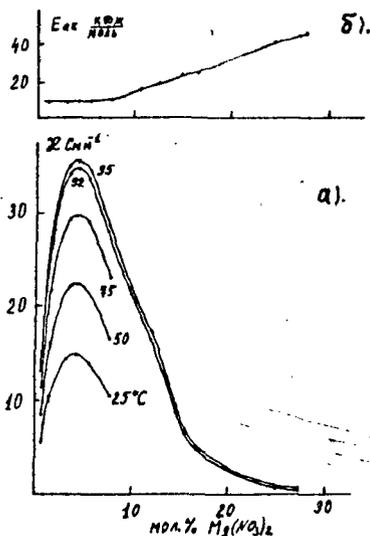


Рис. 11 Изотермы удельной электропроводности а) и энергии активации б) в растворах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

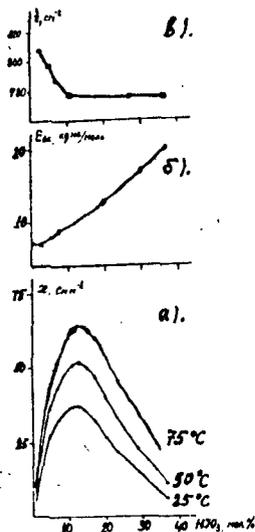


Рис. 12 Изотермы удельной электропроводности а), энергии активации б) и изменения частоты колебаний $\nu_1 \text{ JO}_2$ в) в растворах системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$.

концентрации электролита приводит к разрушению водородных связей и образованию связей между ионами и водой. В концентрированных растворах образуется новая система связей, где все молекулы воды, распределенные между заряженными частицами, находятся в поле ионов, формирующих расплавоподобную структуру. В этой области концентраций увеличение концентрации электролита, вызывает лишь перераспределение молекул воды около ионов и практически не влияет на состояние молекул воды и на их спектральные характеристики.

Важно отметить, что изменения вида концентрационных зависимостей спектральных характеристик происходит при концентрациях соответствующих максимуму на изотермах удельной электропроводности (табл. I).

Гл. IО Структура концентрированных растворов в стеклообразующих водно-электролитных системах .

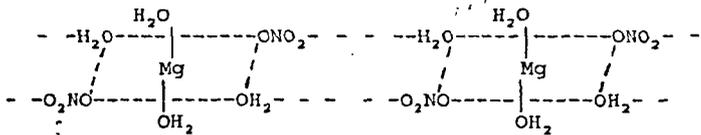
Известно, что концентрированные водные растворы некоторых электролитов при охлаждении не кристаллизуются, а переходят в высоковязкое стеклообразное состояние (т.е. пересекают линии ликвидуса и солидуса в равновесной диаграмме растворимости не меняя фазового состояния). В ряде систем, без специальных методов охлаждения, получаются стекла устойчивые к кристаллизации и воздействию атмосферы. Такие стекла получены в нитратных, сульфатных, иодатных, фосфатных, ацетатных водно-электролитных системах, они имеют низкие температуры стеклования (t_g от -140 до $+60^\circ\text{C}$) и обладают способностью включать в свой состав различные активные компоненты (И. А. Кириленко). Эти, а также другие свойства водно-электролитных стекол, делают их перспективными для применения в различных оптических системах.

Водно-электролитные стекла представляют собой концентрированные водные растворы в метастабильном состоянии. Стеклообразование позволяет расширить доступную для традиционных методов исследования область гомогенных растворов, ограниченную растворимостью, что дает возможность для исследования высококонцентрированных растворов.

В системе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчивые стекла получаются при составах близких к $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, что соответствует 20 мол. % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. На рис. II приведены результаты исследования электропроводности, из которых видно, что общий вид концентрационной зависимости электропроводности и энергии активации такой же, как и для других водных растворов электролитов. Особенность поведе-

ний электропроводности в системе $Mg(NO_3)_2-H_2O$ заключается в резком падении и аномально низких значениях электропроводности и высоких значениях энергии активации в области стеклообразования, что не свойственно другим нитратным растворам, изученным в тех же интервалах концентраций и температур. Такое поведение электропроводности связано с молекулярными процессами, приводящими к стеклообразованию, и может быть объяснено структурными особенностями стекол, образующихся в нитратных системах.

Исследование нитратных стекол спектральными методами показало, что NO_3^- группы входят в ближайшее окружение Mg^{+2} . Данные о транспортных свойствах позволили предположить, что нитратные стекла имеют цепочечное строение, фрагмент структуры которых можно представить в виде :



где октаэдрические комплексы Mg^{+2} имеющие в ближнем окружении четыре молекулы воды и две NO_3^- группы, соединяются в полимерные цепи за счет водородных связей $NO_3^- \dots H_2O$. Возникновение такого рода полимеров приводит к малой подвижности молекулярной системы в области стеклообразования, о чем свидетельствуют низкие значения электропроводности жидких фаз.

В системе HNO_3-H_2O стеклообразование наблюдается в области составов от 20 до 60 мол. % HNO_3 (растворимость HNO_3 в воде при $25^\circ C$ составляет 24 мол. %). Как видно из рис. 12, в растворах этой системы в области стеклообразования также наблюдаются низкие значения электропроводности и высокие значения энергии активации электропроводности.

Отличительной особенностью иодноватой кислоты является образование димеров уже в относительно разбавленных растворах. Молекулы HNO_3 , существующие в растворах, вследствие неполной диссоциации кислоты, взаимодействуют с ионами JO_3^- посредством сильной водородной связи, образуя димеры: $HNO_3 + JO_3^- = (JO_3 \dots H-JO_3)^-$. В области концентраций максимума удельной электропроводности структура раствора изменяется, что фиксирует излом на концентрационной зависимости частоты симметричных валентных колебаний $JO_3^- \nu_1$, совпадающий по концентрации с максимумом на изотермах удельной электропроводности (рис. 12).

В более концентрированных растворах образуются полимеры за счет взаимодействия между димерами и недиссоциированными молекулами кислоты: $(\text{JО}_3 \dots \text{H}-\text{JО}_3)_n + n \text{HJО}_3 = (\text{JО}_3 \dots \text{H}-\text{JО}_3 \dots \text{H}-\text{JО}_3)_n$. Развитие процесса полимеризации с ростом концентрации кислоты выражается в увеличении размеров макромолекул и не связано с изменением окружения иодатной группы, о чем свидетельствует независимость ν_1 от состава для концентрированных, в том числе и стеклообразующих растворов.

Таким образом, особенности свойств растворов в системе $\text{HJО}_3-\text{H}_2\text{O}$ объясняются процессом полимеризации, обуславливающим стеклообразование.

Перспективной для получения стекол является система $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$, так как в исходных бинарных системах $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ наблюдается стеклообразование. На рис. 13 показаны границы областей стеклообразования в системе и линия максимумов удельной электропроводности. Видно, что стеклообразование в растворах этой системы наблюдается только при концентрациях выше линии максимумов. Исследование свойств и спектральных характеристик стекол в системе $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ показало, что структура стекол имеет также полимерную природу.

Таким образом, стеклообразование имеет место в различных водно-электролитных системах и оно обусловлено полимеризацией за счет водородных связей. При этом можно выделить два типа стеклообразующих растворов: 1. водно-солевые, в которых полимеры образуются за счет связей типа $\text{A} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O} - \text{K}$, $\text{A} \dots \text{H}_2\text{O} - \text{K}$, $\text{A} - \text{K}$ и 2. водные растворы кислот, в которых полимеризация обусловлена сильными водородными связями с участием протонов кислот.

Стеклообразование в водных растворах электролитов свидетельствует о возможности образования устойчивых надмолекулярных структур. Для обоснования этого было проведено исследование дифракции рентгеновских лучей в области малых углов и стеклообразования в водных растворах кислот.

Объектами исследования были концентрированные водные растворы HCl , HNO_3 , HCOOH , CH_3COOH , HJО_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Границы областей стеклообразования определяли по прозрачности образцов после замораживания в жидком азоте. Дифрактограммы растворов и стекол получены на дифрактометре Дрон-2,0 в кювете с плоскопараллельными окнами.

На рис. 14 показаны кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водными растворами HJО_3 и H_3PO_4 различной концентрации.

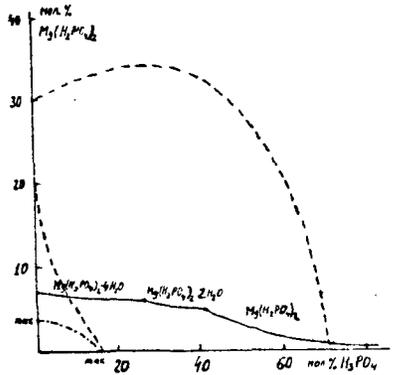


Рис. 13 Область стеклообразования в системе $H_3PO_4 - Mg(H_2PO_4)_2 - H_2O$. Штриховые линии - границы области стеклообразования, max - макс - линия максимумов удельной электропроводности, сплошные линии - кривые растворимости и составы равновесных фаз при $25^\circ C$.

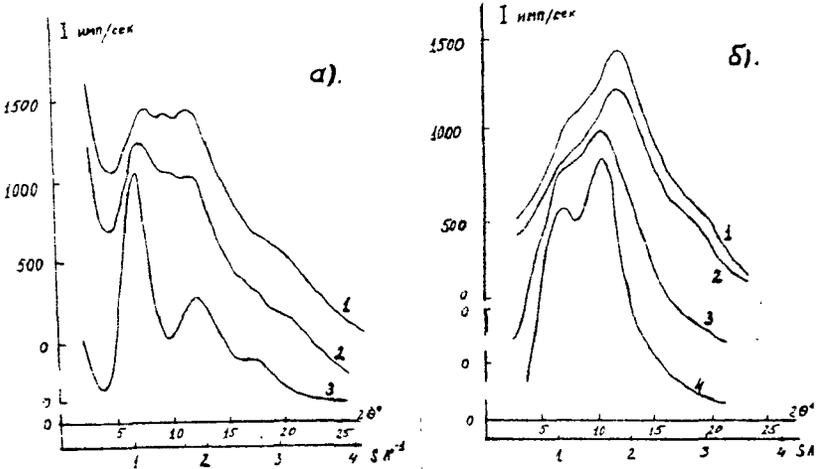


Рис. 14 Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водными растворами HNO_3 а) и H_3PO_4 б).
 конц. HNO_3 : 1 - 3,85; 2 - 9,16; 3 - 48,5 мол. %,
 конц. H_3PO_4 : 1 - 7,04; 2 - 11; 3 - 25; 4 - 71 мол. %.

из которых видно, что перед главным диффузионным пиком имеется предглавный пик (ПП) в районе 1 \AA^{-1} , интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации кислоты, а угловые характеристики при этом не меняются. Анализ полученных данных показал, что ПП имеет место только в системах с широкой областью стеклообразования HJO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 , причем параметры рассеяния (S и R) ПП в растворах этих кислот близки, что свидетельствует о близости расстояний, ответственных за появление ПП. Эти размеры равны $R = 7-8 \text{ \AA}$ и соответствуют расстояниям между полимерными цепями. Другой важной характеристикой ПП является радиус корреляции, который характеризует длину полимерных цепей, он равен $\sim 40 \text{ \AA}$ для HJO_3 , что соответствует 5-6 звеньям в цепи.

Рассматривая стеклообразование как результат полимеризации в водных растворах электролитов необходимо отметить, что стеклообразование возможно лишь в концентрированных растворах, при концентрациях выше максимумов на изотермах удельной электропроводности. Низкие значения электропроводности и резкий рост энергии активации в области стеклообразования свидетельствуют о снижении молекулярной подвижности частиц и может служить важным критерием образования полимерных форм в растворах и склонности их к стеклообразованию.

ЧАСТЬ III.

Взаимосвязь между изменениями электропроводности, другими свойствами и структурой концентрированных водных растворов электролитов. (Обсуждение результатов исследования)

В части первой было показано, что изотермы удельной электропроводности как в бинарных, так и в смешанных растворах многокомпонентных водно - электролитных систем характеризуются максимумами, причем концентрации максимумов коррелируют с молекулярными характеристиками электролитов и их взаимодействием с водой. В части второй показано, что при концентрациях $\max \chi$ происходят существенные изменения спектральных характеристик растворов. Поэтому представляет интерес сравнить концентрационные зависимости электропроводности и других кинетических свойств растворов, обращая внимание на концентрационную область, соответствующую $\max \chi$.

В гл. II для удобства проведения сравнительного анализа концентрационных зависимостей удельной электропроводности, вязкости и скорости спин-решеточной релаксации ядер введены новые сопоставимые функции этих свойств. Исходя из предельных отношений $\lambda \eta = \text{const}$ и $T_1 \eta = \text{const}$, можно показать, что удельной электропроводности соответствует функция вязкости η/C (молекулярная вяз-

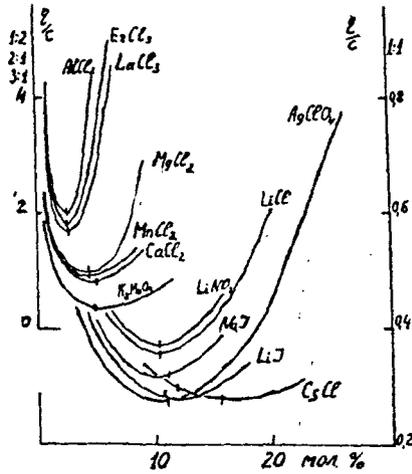


Рис. 15 Зависимость молекулярной вязкости η/c от концентрации в водных растворах разнотипных электролитов при 25°C.

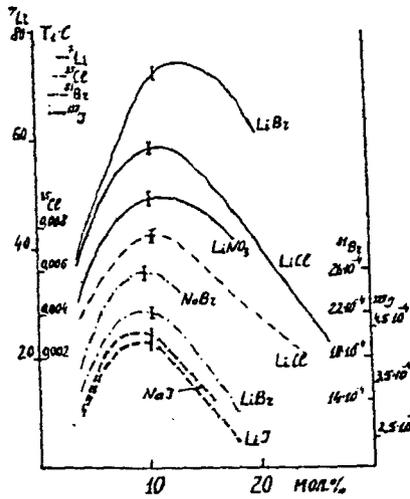


Рис. 16 Зависимость произведения T_1C релаксации различных ядер от концентрации в водных растворах галогенидов щелочных металлов при 25°C.

кость) и времени релаксации - произведение T_1C .

На рис.15. представлены зависимости молекулярной вязкости от концентрации для разнотипных электролитов. Эти кривые характеризуются минимумами, положение которых зависит от зарядов ионов и их гидратации. На рис.16 показаны кривые зависимости T_1C от концентрации для различных ядер, как катионов, так и анионов в растворах 1:1 электролитов. Зависимости имеют экстремумы, причем область концентраций, в которой находится максимум T_1C (9-14 мол. %, что соответствует ~ 6 моль/л для 1:1 электролитов), совпадает с концентрациями, начиная с которых (по данным Герца) время вращательной корреляции определяется временем корреляции молекул воды около резонирующего ядра, т.е. все молекулы воды в растворе находятся в ближнем окружении ионов.

Наличие на изотермах χ , - η/C и T_1C - экстремумов, совпадающих по концентрациям (табл.3), несмотря на то, что молекулярные причины, вызывающие изменения этих свойств, имеют определенные различия (электропроводность определяется подвижностью ионов, вязкость подвижностью всех частиц в растворе, а время релаксации ядер подвижностью ближайших частиц к резонирующему ядру), указывает на то, что при этих концентрациях происходят существенные изменения во всех типах межмолекулярных взаимодействий в растворах.

Гл.12. Свойства растворов и модель структуры на основе водоподобной упорядоченности.

На поллитермах некоторых свойств воды, в отличие от большинства других жидкостей, имеются экстремумы, наличие которых объясняется особенностями структуры воды. Скорость ультразвука в воде в зависимости от температуры проходит через максимум при $74^{\circ}C$. Природа этого максимума связывается с протеканием двух противоположных процессов разрыва водородных связей и термического расширения в воде 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 поллитерме скорости ультразвука отсутствует, и величина скорости ультразвука падает с ростом температуры, как и в других "нормальных" жидкостях и ионных расплавах.

Концентрации, при которых исчезает максимум на поллитермах скорости ультразвука представлены в табл.3. Смена знака температурного

коэффициента скорости ультразвука накладывается также в растворах трехкомпонентных систем вода-два электролита.

Исчезновение максимума на политерме скорости ультразвука свидетельствует о том, что, начиная с некоторых концентраций в растворах разрушаются структурные фрагменты, свойственные чистой воде.

Вывод о том, что в концентрированных водных растворах разрушаются структурные особенности, свойственные чистой воде, подтверждается при рассмотрении структуры растворов на основе модели водоподобной упорядоченности, предложенной А. К. Лященко. Согласно этой модели, 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 воды или ее полостях. При сильной гидратации в водной матрице будут размещаться уже не отдельные ионы, а образованные ими гидратные комплексы. При этом используется льдоподобная модель структуры жидкой воды О. Я. Самойлова и принцип наименьшего искажения исходной структуры воды ионами.

Исходя из этой модели, был проведен расчет средних мольных объемов насыщенных растворов ряда разнотипных электролитов, который 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 геометрических представлений также следует, что последним фрагментом структуры, свойственной чистой воде, могут быть пять молекул воды, связанных между собой водородными связями по тетраэдрическому закону.

Отличительной особенностью рассматриваемой модели является то, что систему связей в неконцентрированных растворах формируют не ионы, а структура воды. В этой области концентраций изменения многих свойств растворов определяется особенностями взаимодействия электролитов с водой и их влиянием на структуру воды, что приводит к сложной и разнообразной зависимости свойств растворов от концентрации и температуры. Это относится к концентрационным зависимостям вязкости, а также к энергиям активации вязкости и электропроводности (рис. 4).

В структурной зоне с водоподобной упорядоченностью вода явля-

ется как бы 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 происходит в структуре воды и определяется наличием этой структуры.

Гл. 14. Электропроводность и структура водных растворов кислот и подвижность протонов в водно-электролитных системах.

Электропроводность водных растворов кислот отличается большими значениями величин проводимости и меньшими значениями температурных коэффициентов электропроводности от водных растворов других электролитов, что связано с вкладом аномального (эстафетного) механизма миграции протонов в общую проводимость кислот.

Эти особенности отражаются на параметрах максимума на изотермах удельной электропроводности в водных растворах сильных и слабых кислот (табл. 2). Из табл. 2 следует, что концентрации $\max \chi$ находятся в области концентраций соответствующих 1:1 электролитам для большинства сильных кислот и в области 1:2 электролитов для слабодиссоциированных карбоновых кислот и их производных. Причем для сильных одноосновных кислот (HCl , HBr , HJ , HNO_3 , HClO_4) концентрации $\max \chi$ практически совпадают с $\max \chi$ растворов солей лития с соответствующими анионами.

Поэтому, можно было предположить, что в случае растворов сильных кислот, также как и в случае растворов солей, возникновение $\max \chi$ вызвано усилением межмолекулярных взаимодействий при увеличении концентрации электролита, при этом протоны находящиеся в растворе в виде H_3O^+ , электростатически эквивалентны ионам Li^+ . Однако, наличие $\max \chi$ в растворах слабых кислот, в которых концентрация протонов чрезвычайно мала, говорит о том, что при концентрациях соответствующих $\max \chi$ в растворах сильных и слабых кислот межмолекулярное (электростатическое) состояние принципиально отличается.

Следовательно, концентрации максимумов удельной электропроводности, отражая особое состояние раствора, не определяются количеством переносчиков заряда. При этих концентрациях происходит смена механизма миграции протонов, связанная с дефицитом молекул воды, по которым могут мигрировать протоны по эстафетному механизму.

По виду концентрационной зависимости энергии активации электропроводности водные растворы кислот делятся на две группы (рис. 17). К первой группе принадлежат растворы HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , концентрационная зависимость $E_{ак}$ в которых имеет минимум в области неконцентрированных растворов и резко возрастает

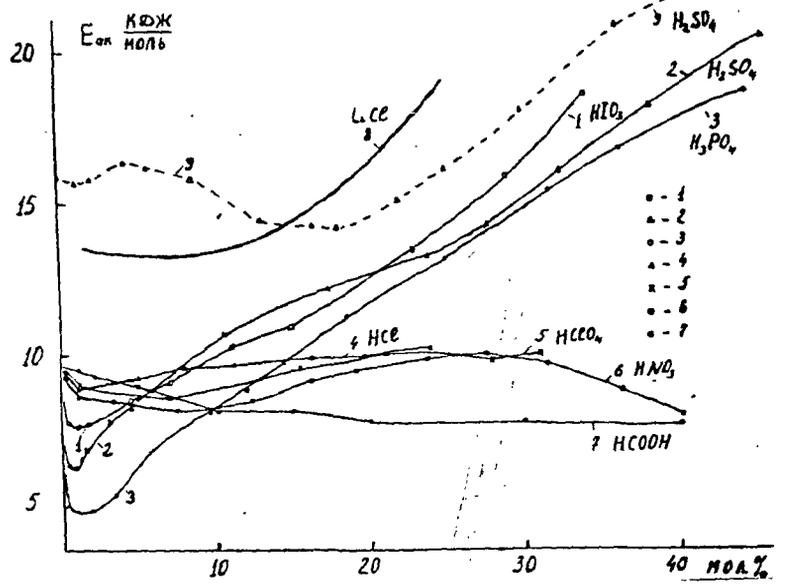


Рис. 17 Энергии активации электропроводности водных растворов кислот LiCl (8) и энергии активации вязкости растворов H_2SO_4 (9), рассчитанные в интервале температур 25-50 °C. 1 - HNO_3 , 2 - H_2SO_4 , 3 - H_3PO_4 , 4 - HCl , 5 - $HClO_4$, 6 - HNO_2 , 7 - $HCOOH$.

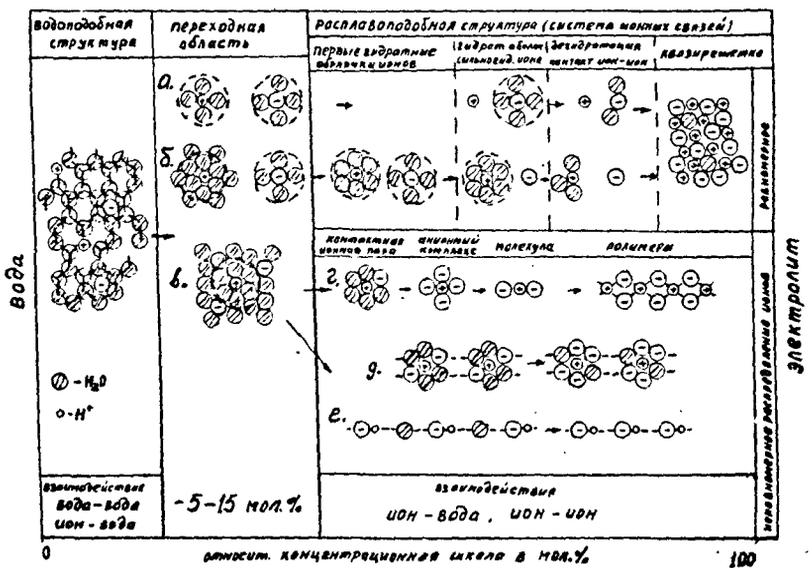


Рис. 18 Структурные зоны в растворах водно-электролитных систем.

тает в концентрированных. Ко второй группе относятся растворы галогеноводородных кислот, азотная, хлорная, а также органические карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая), Еак в растворах которых мало меняются при изменении концентрации.

Из рис. 17 следует, что в растворах HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 значения Еак в минимуме тем ниже, чем выше основность кислоты.

Для водных растворов серной кислоты подобные аномалии при разведении наблюдаются на ряде других свойств, например, теплота разбавления в растворах серной кислоты резко увеличивается при стремлении концентрации к нулю. Эти аномалии объясняются обычно диссоциацией кислоты по второй ступени, т.е. теплота выделяется при диссоциации бисульфат ионов, которые при обычных концентрациях присутствуют в растворах в значительных количествах, а при достаточном разбавлении полностью диссоциируют до SO_4^{-2} иона.

Можно предположить, что наличие в растворе SO_4^{-2} ионов способствует снижению Еак серной кислоты с ее разбавлением, при этом в процессе диссоциации по второй ступени в растворах кислоты образуются протоны, которые вносят вклад в общую проводимость с минимальной энергией активации.

Отсутствие этого эффекта в растворах HClO_4 , которые имеют близкую структуру анионов с H_2SO_4 и H_3PO_4 , и в растворах HNO_3 , которые имеют близкую структуру с HNO_3 , свидетельствует о том, что не структурные особенности анионов ответственны за уменьшение Еак кислот с разбавлением. Таким образом, можно полагать, что в электропроводность разбавленных растворов HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 вносят вклад протоны, которые образуются в процессе диссоциации этих кислот (по первой или второй ступени) и имеющие более низкую энергию активации.

Добавки одноименных анионов в растворы кислот способствуют возникновению протонов с низкой энергией активации. Это подтверждается при исследовании электропроводности смешанных растворов систем $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Me}(\text{SO}_4)_m - \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Na}^+$, Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} (рис. 7).

В растворах этих систем в ряде сечений с постоянным отношением электролитов Еак смешанных растворов лежат ниже, чем Еак серной кислоты, т.е. в этих системах наблюдаются аномально низкие значения Еак в неконцентрированных растворах, что не свойственно для смешанных растворов других водно-электролитных систем, в частности, растворов с соляной кислотой.

Добавки в растворы серной кислоты сульфат ионов способствуют протеканию реакции присоединения протонов к SO_4^{-2} иону с образованием бисульфат-ионов HSO_4^- , в результате которой происходит пере-

скок протонов с ближайших молекул воды к иону SO_4^{-2} . Этот процесс идет с минимальной энергией активации и вносит вклад в проводимость.

Необходимо отметить, что этот механизм миграции протонов реализуется только в относительно разбавленных растворах до концентраций соответствующих $\text{max } \chi$; в концентрированных растворах имеет место нормальный вид зависимостей Eac смешанных растворов в сернокислотных системах.

Из рис. 17 видно, что Eac в области концентрированных растворов HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 намного выше, чем в растворах других кислот. Резкое возрастание Eac связывается с процессами полимеризации, приводящим в концентрированных растворах к стеклообразованию (гл. 10). Исследование стеклообразования и дифракции рентгеновских лучей в области малых углов в водных растворах кислот показало, что именно в концентрированных растворах HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 наблюдаются широкие области стеклообразования и обнаруживается максимум на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области малых углов. В растворах этих кислот образуются полимеры за счет сильных водородных связей с участием протонов, связанных с анионами.

В случае других неорганических кислот (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4) полимеризация в концентрированных растворах не происходит, так как они полностью диссоциированы в неконцентрированных растворах и не могут образовывать димеры, тримеры и т. д. за счет водородных связей с участием связанного протона, поэтому для них также не характерно стеклообразование.

Гл. 14. Переходная область концентраций в растворах водно-электролитных систем.

Сопоставление данных по различным свойствам растворов, а также по их спектральным характеристикам показывает, что существенные изменения происходят при близких концентрациях, о чем свидетельствуют данные табл. 3.

При концентрациях переходной области вся вода в растворе находится во взаимодействии с электролитом, т. е. отсутствует свободная вода. Это обстоятельство позволяет сравнить концентрации переходной области с ГПГ по Мищенко. Сравнение показывает (табл. 3), что для 1:1 электролитов ГПГ имеет существенно меньшую концентрацию. Согласно модели Мищенко, ионы формируют систему связей в растворе и координационные числа (к. ч.), из которых рассчитывается ГПГ, определяются из модельных представлений без учета структурных обобщенностей воды (обычно к. ч. 6 или 8). Согла-

Табл. 3

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

метод электролит	спектр.		скор.		модель струк.	ГПГпо Мищенко
	max χ	min η/c	данные	max T_1C		
LiCl	10,5	11	10	10-12	-	11,1 7,7
CsCl	15,2	15	15	-	-	14,3 5,9
LiBr	11,1	12	-	11-13	-	11,1 7,7
KJ	15	-	15	-	-	14,3 5,9
NaClO ₄	12	12	11	-	-	11,1 7,7
NaNO ₃	13,1	13	-	-	13-15	11,1 5,8
Mg(NO ₃) ₂	4,1	4	-	-	4	5 -
MgCl ₂	4,5	4,5	4,5	-	-	5 4,52
CaCl ₂	5,1	5	4-5	-	-	4,35 4,34
ZnCl ₂	5,0	7	5	-	-	5 -
HNO ₃	11,24	-	10	-	10-11	11,1 9,1
HCl	10,39	-	10	-	10-15	11,1 7,7
HJO ₃	12,0	-	12,0	-	-	11,1 -
H ₃ PO ₄	14,5	13	-	-	13-15	14 -
KOH	12	12	-	-	10-12	11,1 7,7
NaOH	8	8	8-9	-	8-9	9,1 9,1
CH ₃ COOH	7	-	-	-	6-7	- -

сно модели раствора на основе структуры воды, вода формирует систему связей в растворе и к.ч. определяются структурными особенностями воды. Эти числа для однозарядных ионов обычно 4 или 6. Данные табл. 3 свидетельствуют в пользу модели на основе структуры воды.

На рис. 18 показаны схемы переходной области в растворах с различной гидратацией ионов. Для растворов 1:1 электролитов характерно наличие однослойных гидратных оболочек ионов, при чем более гидратированный ион имеет большее количество молекул воды в своей сфере. Для сильногидратированных многозарядных катионов (например, Mg⁺² в растворах MgCl₂, -рис. 18 б), катион имеет две гидратные оболочки.

Переходная область выделяется также при низкотемпературных исследованиях растворов и соответствует концентрациям, начиная с которых в растворах при замораживании образуется стеклофаза. Согласно Анжелу образование стеклофазы в растворах галогенидов Li⁺,

Mg^{+2} , Ca^{+2} и Al^{+3} связано с границей полной гидратации, при этом рассматривается модель многослойногидратированных катионов, во вторую и третью оболочку которых включаются негидратированные анионы (рис. 18 в).

Ширина концентрационных зон с различной упорядоченностью зависит от прочности связей, на основе которых формируется структура раствора. Как видно из табл. 3, водоподобной упорядоченности в растворах принадлежит в среднем до 10% от всей области существования жидких растворов, остальные 90% относятся к структурной области на основе связей электролита. Эту неравноценность структурных зон в растворе можно объяснить тем, что связи ион-ион, формирующие вторую структурную область, более сильные и дальнедействующие по сравнению со связями вода-вода, формирующими первую структурную область. Вместе с тем для слабых электролитов, в концентрированных растворах которых практически нет связей ион-ион, а определяющими структуру являются диполь-дипольные взаимодействия недиссоциированных молекул, которые по своей энергетике могут быть сравнимы со связями вода-вода, граница находится в той же области, что и для типичных сильных электролитов. Поэтому можно полагать, что неравноценность структурных зон в водных растворах связана также с особенностями структуры воды.

Концентрация переходной области в растворах различных электролитов будет зависеть от характера связей, определяющих структуру во второй структурной области, так как вода и ее структура является общей для всех рассматриваемых систем. В случае ионных жидкостей, чем больше сила поля ионов (отношение заряда к радиусу Z/r), тем сильнее взаимодействие ионов между собой и взаимодействие ионов с водой и тем прочнее система связей во второй структурной области. С другой стороны, чем больше Z/r , тем больше гидратация ионов и тем сильнее разрушение структуры воды ионами. По этой причине наблюдается корреляция концентрации максимума удельной электропроводности с гидратацией в рядах различных электролитов (см. Табл. I и рис. I).

Таким образом, анализ данных по различным свойствам водных растворов электролитов позволил однозначно выделить граничную концентрацию между водоподобной и расплавоподобной структурой и рассматривать ее как структурный переход в растворах. Удобным критерием переходной области может служить максимум на изотермах удельной электропроводности.

В гл. 15 Обсуждаются структурные особенности и свойства концентрированных растворов в водно-электролитных системах.

Структура концентрированных растворов более разнообразна, чем разбавленных, так как структура второго компонента, т.е. жидкого электролита, на основе которой она строится, может быть различной. Вторыми компонентами рассматриваемых систем могут быть ионные расплавы (типа NaCl), ионные расплавы, состоящие из комплексов (например, CoCl_2 , ZnCl_2 и т.д.), малопроводящие молекулярные расплавы (типа AlCl_3) и жидкие неэлектролиты (некоторые сильные и слабые жидкие безводные кислоты, ангидриды кислот, аммиак), которые становятся электролитами только в растворе при взаимодействии с водой. Промежуточное положение занимают расплавы кристаллогидратов.

В качестве модели структурных областей в растворах водно-солевых систем с равномерным распределением ионов можно принять схемы а и б рис. 18. В области расплавоподобной структуры по мере увеличения концентрации электролита происходит постепенная дегидратация слабогидратированного иона (в схеме а это катион, например, K^+ в растворах KF), за тем количество молекул воды остается достаточным только для образования первой гидратной оболочки сильногидратированного иона. Далее происходит дегидратация и этого иона и переход к квазирешетчатой структуре ионного расплава, искаженного молекулами воды. Очевидно, что сочетание катионов и анионов, различной степени гидратации и их конкуренция за обладание водой, дает полный набор переходов от сильногидратированного катиона (например, MgCl_2 , рис. 18, б) к сильногидратированному аниону (например, KF , рис. 18, а) в этих идеальных схемах.

Важным для выявления структуры концентрированных растворов являются исследования стеклообразования в водно-электролитных системах, так как оно характерно именно для растворов этой области концентраций.

Спектральные и дифракционные данные свидетельствуют, что для стекол и стеклообразующих расплавов (оксидных, халькогенидных, галогенидных) в отличие от кристаллов характерны низкочастотный пик в КР-спектрах и дифракционный пик в области малых углов, что связывается с существованием в этих объектах среднего порядка (кластерных структур) с размерами $10-20 \text{ \AA}$ (Дембовский).

Наличие в стеклообразующих водных растворах электролитов малоуглового пика на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (ПП) (рис. 14), может свидетельствовать об образовании в растворах среднего порядка, отличного от такого в равновесных кристаллических фазах. В гл. 10 показано, что для водно-электролитных стекол характерна полимерная структура с длиной

цепи (средний порядок) - 40-75 Å⁰. Большие размеры среднего порядка в водно-электролитных стеклах обусловлены наличием водородных связей в полимерных цепях.

На рис. 18 г, д, е схематично показаны возможные типы полимеров, образующихся в водно-электролитных растворах. Для электролитов с явно выраженной склонностью к комплексообразованию (например, $ZnCl_2$, рис. 18 г), кроме октаэдрических аква- и аквахлоридных комплексов, в концентрированных растворах образуются тетраэдрические хлоридные комплексы, молекулы $ZnCl_2$ и полимеры. Такого вида полимеры образуются и в безводном расплаве $ZnCl_2$, в котором также как и в концентрированных растворах наблюдается стеклообразование. В растворах $ZnCl_2$ возможно образование полимеров по схеме рис. 18 д.

В нитратных, сульфатных, фосфатных, ацетатных водно-солевых системах с сильногидратированными катионами (например Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3}), образующими кристаллогидраты, обычно имеются широкие области стеклообразования. В растворах этих систем полимеры образуются за счет вхождения анионов в ближнее окружение сильногидратированных катионов и связывания образующихся комплексов в полимерные цепи водородными связями (рис. 18 г). По мере уменьшения содержания воды в системах водородные связи К-Н₂O-А заменяются на связи К-А с сохранением полимерных цепей.

В растворах кислот полимеры образуются за счет сильных водородных связей с участием связанного протона (рис. 18 е), при этом возможно образование двух типов полимеров с наличием или отсутствием молекул воды в полимерной цепи.

Несмотря на многообразие конкретных структур полимеров в водных растворах электролитов, можно выделить основные условия их образования - это неравномерное распределение ионов в растворе и наличие направленных (водородных или ковалентных) связей, за счет которых образуются протяженные структуры полимерного типа.

Склонность водно-электролитных растворов к полимеризации определяется наличием сильногидратированного катиона и связана с особенностями строения анионов и их способностью образовывать с ближайшим окружением направленные связи, поэтому стеклообразующая способность систем с кислородсодержащими анионами намного выше, чем с галогенидными, причем наибольшей способностью обладают менее симметричные анионы (нитраты, ацетаты). Необходимо отметить, что и в галогенидных растворах (например, $MgCl_2$, $LiCl$) наблюдается стеклообразование, поэтому при рассмотрении структурных особенностей концентрированных растворов этих электролитов необходимо принимать во внимание возможность полимеризации.

Исследование стеклообразования не позволяет выделить какие-либо дополнительные структурные зоны в концентрированных растворах, которые имели бы общие характеристики для разнотипных электролитов.

Многие свойства растворов различных водно-электролитных систем с ростом концентрации или температуры изменяются в расплавоподобной области довольно однообразно по сравнению с водоподобной. Так, вязкость, энергии активации вязкости и электропроводности всегда увеличиваются с ростом концентрации (рис. 4), скорость ультразвука падает с ростом температуры как и в других "нормальных" жидкостях, а спектральные характеристики воды и некоторых анионов перестают зависеть от концентрации. Можно полагать, что разнообразный вид зависимостей свойств растворов в первой (водоподобной) области по сравнению с единообразным поведением свойств во второй (расплавоподобной) области связан с особенностями и сложностью структуры воды сравнительно с другими жидкостями.

Таким образом, при рассмотрении структуры растворов различных водно-электролитных систем во всей области концентраций от чистой воды до безводного расплава выделяются два структурных мотива - водоподобный, на основе сетки водородных связей структуры воды и расплавоподобный на основе ионных связей и переходная область между ними, довольно узкая по концентрации. Выделение каких-либо иных структурных зон не подтверждается всесторонним анализом экспериментальных данных.

Ассоциация, комплексообразование, полимеризация и другие процессы, в принципе, могут происходить в любой из указанных зон, а устойчивость тех или иных образований в растворах может иметь место в различных концентрационных пределах. Однако, как показывает проведенный анализ, именно для концентрированных растворов эти процессы наиболее характерны. Поэтому для предсказания поведения частиц в водно-электролитных растворах особенно важны сведения о той структурной среде, в которой происходят эти процессы.

Представления о структурном переходе в водных растворах электролитов различной компонентности позволяют вернуться к природе максимума на изотермах удельной электропроводности.

В соответствии с нашими представлениями, характер концентрационной зависимости удельной электропроводности определяется не количеством переносчиков тока (ионов) или величиной межионных взаимодействий в растворах, а структурой той среды, в которой

происходит миграция ионов. Поэтому изменение структуры раствора, происходящее в переходной области, вызывает изменение вида этой зависимости и возникновение максимума удельной электропроводности. Эти представления распространяются как на бинарные, так и на многокомпонентные растворы в водно-электролитных системах.

Структурные причины возникновения максимума удельной электропроводности позволяют использовать кондуктометрические данные для определения концентраций переходной области и прогнозировать изменения других свойств водных растворов электролитов.

Приведенный анализ изменения электропроводности в многокомпонентных растворах открывает новые возможности при планировании и проведении экспериментальных исследований других свойств растворов (вязкость, скорость релаксации ядер, скорость ультразвука и т. д.), а также для получения общей и достоверной картины изменения свойств в широком интервале параметров.

Выводы.

1. Предложено обобщенное описание изменения удельной электропроводности растворов в виде диаграмм состав-свойство при последовательном переходе от бинарных к тройным и четверным водно-электролитным системам при различных температурах.

2. Установлена взаимосвязь характера изменения электропроводности и структуры растворов, заключающаяся в том, что концентрациям максимума на изотермах удельной электропроводности в бинарных системах, линиям максимумов в тройных системах и поверхностям максимумов в четверных водно-электролитных системах соответствует переходная область, которая разделяет весь концентрационный интервал существования жидких растворов на две структурные зоны: 1- с водоподобной упорядоченностью и 2- с упорядоченностью на основе связей жидких электролитов.

3. Измерена электропроводность в водных растворах хлоридов, нитратов, сульфатов щелочных металлов; хлоридов Mg^{+2} , Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} ; сульфатов Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} ; NH_4HCOO , $Cd(HCOO)_2$; $Mg(ClO_4)_2$; $Mg(H_2PO_4)_2$; а также $Mg(NO_3)_2$ и HJO_3 в широком интервале концентраций при различных температурах. На изотермах удельной электропроводности в большинстве из изученных электролитов в концентрированных растворах обнаружены максимумы. Показано, что максимум на концентрационной зависимости удельной электропроводности является обязательным свойством растворов водно-электролитных систем. Концентрации максимумов коррелируют с молекулярными характеристи-

ками электролитов и закономерно увеличиваются с уменьшением заряда и гидратации ионов и увеличением температуры; для однотипных электролитов они располагаются в рядах с близкими значениями концентраций.

4. Измерена электропроводность смешанных растворов в трехкомпонентных системах $MgCl_2-LiCl-H_2O$, $MgCl_2-KCl-H_2O$, $KNO_3-NaNO_3-H_2O$, $NH_4HCOO-Cd(HCOO)_2-H_2O$, $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2O$, $H_2PO_4-Mg(H_2PO_4)_2-H_2O$, $H_2SO_4-Me_n(SO_4)_m-H_2O$ где $Me = Na^+$, Mg^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} и $Mg(NO_3)_2-Co(NH_2)_2-H_2O$ в широком интервале концентраций при различных температурах.

5. Установлено единообразие формы изотермической поверхности удельной электропроводности и различных ее сечений во всех системах вода-два электролита. Показано, что максимумам на изотермах удельной электропроводности в бинарных системах, соответствует линия максимумов в тройных, которая соединяет максимумы пограничных бинарных систем вода-электролит. Линия максимумов в большинстве систем смещена в сторону больших концентраций от прямой, соединяющей максимумы в пограничных бинарных системах.

6. Впервые выявлены общие закономерности изменения электропроводности в четырехкомпонентных растворах вода-три электролита. Определены поверхности с равными и максимальными значениями электропроводности и отклонения этих значений от аддитивности в системе $H_2SO_4-Na_2SO_4-MgSO_4-H_2O$ и показано, что если в пограничных бинарных системах на изотермах удельной электропроводности имеются максимумы, то и в смешанных растворах любой компонентности в сечениях с постоянным отношением электролитов всегда будут максимумы.

7. Показано, что изменения вида зависимостей различных свойств растворов (вязкости, скорости сплыв-решеточной релаксации ионов, скорости ультразвука и т. д.), а также спектральных характеристик происходят в узкой области концентраций, соответствующей максимуму на изотермах удельной электропроводности. Это позволяет утверждать, что при этих концентрациях происходит структурная перестройка в растворах.

8. Изменения спектральных характеристик внутримолекулярных колебаний (HDO , H_2O , JO_3^- , ClO_4^-) и межмолекулярных колебаний ($Zn-Cl$, $Cd-Cl$, $Ca-Cl$) при введении электролитов в воду происходят только до концентраций переходной области, что связывается с изменением состояния молекул воды в растворе; при концентрациях выше переходной области увеличение концентрации электролитов практически не сказывается на спектральных характеристиках этих

частиц в растворах, что свидетельствует о разрушении сетки водородных связей и образованию новой системы связей, в которой все молекулы воды находятся во взаимодействии с ионами.

9. Впервые показано, что концентрированные растворы многих водно-электролитных систем имеют полимерную природу. Полимеры образуются при неравномерном распределении ионов за счет направленных (ковалентных или водородных) связей между катионами и анионами с наличием или отсутствием молекул воды в полимерных цепях. Наиболее склонны к полимеризации электролиты с сильногидратированными катионами (H^+ , Li^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3}) и с кислородсодержащими анионами.

10. Показано, что в структурной зоне с водоподобной упорядоченностью в растворах ряда систем вода-кислота и вода-кислота-соль наблюдаются аномально низкие энергии активации электропроводности, обусловленные механизмом миграции протонов, образующихся за счет реакции диссоциации кислоты.

11. Данные по дифракции рентгеновских лучей в водных растворах кислот свидетельствуют, что максимумы на кривых интенсивности рассеяния в области малых углов характерны для стеклообразующих растворов. Наличие этого максимума обусловлено образованием структур полимерной природы, а его параметры позволили оценить размеры полимерных образований.

12. В стеклообразующих растворах электролитов в структурной зоне с расплавоподобной упорядоченностью образование полимеров приводит к снижению подвижности частиц, что фиксируется низкими значениями удельной электропроводности и высокими значениями энергии активации электропроводности и обуславливает стеклообразование в водно-электролитных системах.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Валяшко В. М., Иванов А. А. Электропроводность концентрированных растворов сульфатов щелочных металлов при температурах до 75 °С. - Ж. неорг. химии, 1974, т. 19, кн. II, с. 2978-2984.
2. Иванов А. А., Валяшко В. М. Электропроводность концентрированных растворов хлоридов и нитратов щелочных металлов при температурах до 75 °С. - Ж. физ. химии, 1976, т. 50, кн. 2, с. 562. Деп. ВИНТИ, № 3193-75.
3. Иванов А. А., Валяшко В. М. Изотермы удельной электропроводности в системах вода-электролит. - В сб. "5 Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу", Тезисы докладов, Москва, 1976, с. 38.
4. Валяшко В. М., Иванов А. А., Лященко А. К., Иванова Л. И. О связи

комплексобразования Co(II) с межлонными взаимодействиями в растворах хлоридов Li и Cs . - Координационная химия, 1976, т. 2, № 8, с. 1076-1083.

5. Иванов А. А., Валяшко В. М. Электропроводность концентрированных водных растворов электролитов при высоких P и T . - В сб. "Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования", Тезисы докладов, Новосибирск, 1977, с. 24.

6. Валяшко В. М., Иванов А. А., Ляшенко А. К., Иванова Л. И. Особенности межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах хлоридов по данным спектрофотометрии Co(II) . - В сб. "Термодинамика и строение растворов", Иваново, 1977, с. 98-105.

7. Кирилленко И. А., Иванов А. А., Виноградов Е. Е. Исследование стеклообразующих нитратных расплавов методом электропроводности. - Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, № 2, с. 477-485.

8. Иванов А. А., Валяшко В. М. Диссоциация сильных электролитов в концентрированных гидротермальных растворах по данным электропроводности. - В сб. "10 Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии", Тезисы докладов, Киев, 1978, с. 43.

9. Иванов А. А., Валяшко В. М. О существовании переходной области концентраций в водных растворах электролитов. - В сб. "5 Всесоюзной Менделеевской дискуссии", Тезисы докладов, Ленинград, 1978, с. 121.

10. Валяшко В. М., Иванов А. А. О максимуме на изотермах удельной электропроводности в системах вода-электролит. - Ж. неорг. химии, 1979, т. 24, № 10, с. 2752-2760.

11. Иванов А. А., Кирилленко И. А., Валяшко В. М., Виноградов Е. Е. Электропроводность в стеклообразующей системе $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$. - Ж. неорг. химии, 1979, т. 24, № 10, с. 2760-2764.

12. Иванов А. А., Валяшко В. М., Лепешков И. Н. О поверхности удельной электропроводности растворов на диаграммах состав-свойство в тройных водно-солевых системах. - Ж. неорг. химии, 1980, т. 25, № 10, с. 2793-2801.

13. Ляшенко А. К., Иванов А. А. Структурные особенности концентрированных водных растворов электролитов и их электропроводность. - Ж. структ. химии, 1981, т. 22, № 5, с. 69-76.

14. Иванов А. А., Кирилленко И. А., Виноградов Е. Е. Стеклообразование в водно-солевых системах, содержащих редкие элементы. - В сб. Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей", Тезисы докладов, Фрунзе, 1982, с. 347.

15. Ляшенко А. К., Иванов А. А., Стоилова Д. Г., Борина А. Ф., Валяшко В. М. Спектрофотометрическое исследование Co(II) в системе $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2$ -

- $\text{Sn}_2\text{SOOH}-\text{H}_2\text{O}$. - В сб. Всесоюзной конференции "Химия и технология редких, цветных металлов и солей", Тезисы докладов, Фрунзе, 1982, с. 339
16. Лященко А. К., Иванов А. А. О структурированности насыщенных водных растворов электролитов. - Координационная химия, 1982, т. 8, н 3, с. 291-297.
17. Стоилова Д. Г., Борина А. Ф., Валяшко В. М., Иванов А. А., Лященко А. К. О строении координационной оболочки иона Co(II) в ацетатных растворах. - Координационная химия, 1983, т. 9, н I, с. 75-80.
18. Лепешков И. Н., Виноградов Е. Е., Буйневич Н. А., Иванов А. А., Тарасова Г. Н., Каратаева И. М., Диханов Е. Т. О поведении редких щелочных металлов и бора при концентрировании рассолов морского типа. - В сб. "6 Всесоюзной конференции по химии и технологии редких щелочных элементов", Тезисы докладов, Ашхабад, 1983, с. III.
19. Кириленко И. А., Иванов А. А., Виноградов Е. Е. Физико-химическое исследование стеклообразования в водно-солевых системах. - В сб. "6 Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу", Тезисы докладов, Киев, 1983, с. 103.
20. Лященко А. К., Иванов А. А. Соответствие структурных группировок жидких и твердых фаз в водно-солевых системах. - В сб. "6 Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу", Тезисы докладов, Киев, 1983, с. 43.
21. Иванов А. А., Валяшко В. М. Свойства и структура концентрированных водных растворов электролитов. - В сб. "6 Всесоюзной Менделеевской дискуссии", Тезисы докладов, Харьков, 1983, с. 81.
22. Иванов А. А., Кириленко И. А., Азарова Л. А., Виноградов Е. Е. Электропроводность растворов стеклообразующей системы $\text{HfO}_2-\text{H}_2\text{O}$. - Ж. неорг. химии, 1984, т. 29, н 8, с. 2119-2123.
23. Кецко В. А., Иванов А. А., Валяшко В. М., Кравчук К. Г. ИК-спектры HfO_2 в воде и водных растворах CaCl_2 (0-8, 92 мол. %) при высоких температурах (до 661 К) и давлениях 50 и 150 Мпа. - Деп. ВИНТИ н 6207-84, 26 с.
24. Иванов А. А., Лященко А. К. Максимум удельной электропроводности и ионные взаимодействия в неводных растворах солей. - В сб. 3 Всесоюзного совещания "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Тезисы докладов, Иваново, 1984, с. 76.
25. Иванов А. А., Кириленко И. А., Азарова Л. А., Виноградов Е. Е. Свойства, строение растворов стеклообразующей системы $\text{HfO}_2-\text{H}_2\text{O}$. - Ж. неорг. химии, 1985, т. 30, н 4, с. 1068-1072.
26. Костерина В. И., Иванов А. А., Орлова В. Т., Валяшко В. М., Лепешков И. Н. Электропроводность растворов в системе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Co}(\text{NH}_2)_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25, 50 и 75 °С. - Ж. неорг. химии, 1985, т. 30, н 4,

с. 1319-1327.

27. Костерина В. И., Иванов А. А., Орлова В. Т., Макеева Е. Я., Лепешков И. Н. Система $Mg(NO_3)_2$ - $Co(NH_2)_2$ - H_2O при 25 °С. - Ж. неорг. химии, 1985, т. 30, № 6, с. 1554-1560.
28. Виноградов Е. Е., Диханов Е. Т., Иванов А. А., Тарасова Г. Н. Совместное действие двух высаливателей в системе H_3BO_3 - $MgCl_2$ - HCl - H_2O - 2-этилгексанол-керосин при 25 °С. - Ж. неорг. химии, 1986, т. 31, № 5, с. 1257-1261.
29. Иванов А. А. Электропроводность растворов системы H_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O - Ж. неорг. химии, 1986, т. 31, № 6, с. 1554-1560.
30. Иванов А. А., Ким В. П., Зайцева Л. А. Свойства и структура растворов осадительных ванн вязкого производства. - Химические волокна, 1986, № 4, с. 10-15.
31. Зайцева Л. А., Иванов А. А., Лепешков И. Н. Система $Co(NH_2)_2$ - Na_2SO_4 - H_2O при 25 °С. - Ж. неорг. химии, 1987, т. 32, № 3, с. 823-826.
32. Иванов А. А., Кириленко И. А., Селин А. Н., Зайцева Л. А. Свойства концентрированных водных растворов сульфата алюминия. - Ж. неорг. химии, 1987, т. 32, № 4, с. 1052-1056.
33. Иванов А. А., Ржевцева Ю. И., Ким В. П. Влияние состава осадительной ванны на процесс формирования вязкой нити. - Химические волокна, 1987, № 1, с. 40-42.
34. Зайцева Л. А., Иванов А. А., Лепешков И. Н. Система $Co(NH_2)_2$ - Na_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O при 25 °С. - Ж. неорг. химии, 1987, т. 32, № 6, с. 1502-1506.
35. Зайцева Л. А., Иванов А. А. Свойства и строение концентрированных водных растворов сульфатов магния и цинка. - Ж. неорг. химии, 1988, т. 33, № 7, с. 1840-1845.
36. Иванов А. А., Иткина Л. С., Наджарян К. А., Портнова С. М. Электропроводность в системе NH_4COO - $Ca(HCOO)_2$ - H_2O при 25 °С. - Ж. неорг. химии, 1988, т. 33, № 7, с. 1845-1849.
37. Зайцева Л. А., Иванов А. А., Лепешков И. Н. Электропроводность растворов систем $ZnSO_4$ - H_2SO_4 - H_2O и $MgSO_4$ - H_2SO_4 - H_2O . - Ж. неорг. химии, 1988, т. 33, № 8, с. 2127-2133.
38. Иванов А. А. Электропроводность растворов в бинарных и тройных водно-солевых системах. - В сб. "7 Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу", Тезисы докладов, Фрунзе, 1988, с. 157.
39. Кириленко И. А., Иванов А. А., Кудинов И. Б. Стеклообразование в водно-солевых системах. - В сб. "7 Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу", Тезисы докладов, Фрунзе, 1988, с. 171.
40. Иванов А. А., Зайцева Л. А., Лепешков И. Н. Электропроводность растворов в системах $Me_n(SO_4)_m$ - H_2SO_4 - H_2O , где $Me = Na, Mg, Zn, Al$. - В сб. "7 Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу",

Тезисы докладов, Фрунзе, 1988, с. 215.

41. Зайцева Л. А., Иванов А. А., Лепешков И. Н. Система $MgSO_4-Na_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$ при 25 °С. - Ж. неорг. химии, т. 33, № 12, с. 3196-3202.
42. Кузнецов В. В., Тростин В. Н., Иванов А. А., Кириленко И. А. Структура водно-электролитных стекол по рентгенодифракционным и ИК-спектроскопическим данным. - В сб. Всесоюзного совещания "Дифракционные методы в химии". Тезисы докладов. Суздаль, 1988, с. 163.
43. Кириленко И. А., Иванов А. А., Кудинов И. Б., Елисеева В. И. Водно-фосфатные стекла. - Докл. АН СССР, 1989, т. 305, № 1, с. 154-158.
44. Иванов А. А., Зайцева Л. А., Селин А. Н., Ким В. П., Лепешков И. Н. Электропроводность растворов системы $H_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$. - Ж. неорг. химии, 1989, т. 34, № 4, с. 1040-1044.
45. Зайцева Л. А., Иванов А. А., Лепешков И. Н. Электропроводность растворов системы $Na_2SO_4-MgSO_4-H_2O$. - Ж. неорг. химии, 1989, т. 34, № 5, с. 1330-1334.
46. Иванов А. А., Зайцева Л. А. Электропроводность растворов в четырехкомпонентных системах вода-три электролита. - Ж. неорг. химии, 1989, т. 34, № 8, с. 2160-2165.
47. Иванов А. А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов. - Изв. Вузов, сер. хим. и хим. техн., 1989, т. 32, № 10, с. 3-16.
48. Родникова М. Н., Носова Т. А., Иванов А. А., Сретенская Н. Г. Особенности концентрированных растворов электролитов. - В сб. Всесоюзной конференции "Химия и применение неводных растворов". Тезисы докладов. Харьков, 1989, с. 70.
49. Иванов А. А., Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Кравчук К. Г., Тростин В. Н. Исследование стеклообразования и дифракции рентгеновских лучей в водных растворах кислот. - Докл. АН СССР, 1990, т. 310, № 4, с. 919-922.
50. Иванов А. А. Электропроводность растворов системы $Mg(H_2PO_4)_2-H_3PO_4-H_2O$. - Ж. неорг. химии, 1990, т. 35, № 6, с. 1603-1608.

Зак. № 415 Тир. 100
ОПТИ Мосгазпрогранса