

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи

Киселев Андрей Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРА НА РАСТВОРИМОСТЬ
ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОЦЕССЫ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
MCl – Cd(Zn)(NO₃)₂ – H₂O (где M⁺ = Li, Na, K, Cs).**

специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2003

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный руководитель

доктор химических наук,
профессор Мария Кирилловна Хрипун

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
профессор Вячеслав Николаевич Пак

кандидат химических наук
ст. н. с. Дмитрий Несторович Глебовский

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный
технологический университет
растительных полимеров

Защита состоится “5” июня 2003 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д.41, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан “28” апреля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного

совета



Ю.С. Тверьянович

Актуальность проблемы. Интерес исследователей к водным растворам электролитов вызван как важной ролью этих систем в природных физико-химических, биологических, геологических процессах, так и их широким применением в промышленности. Однако, современная теория растворов не позволяет однозначно установить соответствие между микро- и макросвойствами растворов. Поэтому до сегодняшнего дня актуальным является поиск закономерностей в варьировании различных свойств водно-электролитных систем при изменении их природы, концентрации, внешних условий и разработка модели растворов электролитов пригодной для описания и предсказания данных изменений.

Работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре неорганической химии в лаборатории химии растворов химического факультета СПбГУ.

Цель работы. Развитие модельных представлений о структуре водных растворов электролитов на примере многокомпонентных водно-солевых систем, содержащих нитрат кадмия или цинка и хлориды щелочных металлов, демонстрация различия механизма комплексообразования в растворах до- и постэвтектических концентраций и выявление микрогетерогенности в концентрированных растворах. Экспериментальная часть работы посвящена изучению растворимости хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов кадмия и цинка, исследованию образования и состояния хлоридных комплексов кадмия и цинка в различных концентрационных зонах методом спектроскопии КР, а также оценке возможности изучения структуры этих растворов методом дифракции рентгеновских лучей.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые проведено исследование влияния структуры раствора на процесс комплексообразования. Данное исследование было проведено в системах $\text{LiCl} - \text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Показано, что форма образующихся хлоридных комплексов кадмия и цинка зависит от доминирующей структуры раствора. Методами криоскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния впервые зафиксировано явление микрогетерогенности в многокомпонентных системах такого типа. Впервые получены экспериментальные данные по растворимости хлоридов лития, натрия, калия и цезия в растворах нитратов кадмия и цинка в широком диапазоне концентраций при 25°C . Исследование бинарных систем $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ методом дифракции рентгеновских лучей впервые позволило

324

получить прямые доказательства правомерности развиваемых модельных представлений о структуре водных растворов электролитов.

Практическая ценность работы. Работа имеет выраженную фундаментальную направленность. Развитие модельных представлений о структуре растворов способствует более глубокому пониманию природы и свойств водно-солевых систем, что позволяет в свою очередь более тонко регулировать и подбирать условия гидротермального синтеза и обработки различных веществ с заданными свойствами (например, цеолитов) на основе теоретических выкладок, а не эмпирических данных.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Впервые полученные величины растворимости хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов кадмия и цинка в широком диапазоне концентраций при 25⁰С.
2. Впервые исследованное влияние структуры раствора на процесс образования хлоркадмиевых (цинковых) комплексов на примере систем $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$.
3. Впервые зафиксированное явление микрогетерогенности в концентрированных многокомпонентных водных растворах электролитов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на VIII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» (Россия, Иваново, 2001).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 5 научных работ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 108 страницах, содержит 6 таблиц, 22 рисунка и 108 наименований цитируемой литературы.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Глава посвящена описанию существующих на сегодняшний момент модельных представлений о структуре водных растворов электролитов.

Для описания структуры растворов малых и средних концентраций общепринятой в настоящее время является модель, предложенная Х. Фрэнком, М. Ивенсом и В. Веном. При переходе к концентрированным

растворам применение рассмотренной выше модели структуры раствора становится затруднительным, поскольку рассуждения о собственной структуре воды в таких растворах теряют смысл. Поэтому совершенно очевидно, что для концентрированных растворов требуется разработка иных модельных представлений.

В работе [1] Хрипун М.К. предложено деление всей концентрационной области существования раствора на разбавленную и концентрированную, исходя из вида политермы растворимости. Граничной является область, соответствующая эвтектическому составу на политерме растворимости, рассматриваемая не как точка, а как некоторая область концентраций в районе эвтектики, расширяющаяся при повышении температуры. В области доэвтектических концентраций при понижении температуры из раствора кристаллизуется растворитель – вода. Поэтому доминирующей структурой раствора в данной области концентраций также является собственная структура воды.

Из растворов постэвтектических концентраций при понижении температуры кристаллизуется кристаллогидрат соли определенного состава или безводная соль. Следовательно, доминировать в растворах таких концентраций будет не структура воды, а структура соответствующего кристаллогидрата, так называемая сиботактическая группа, которая теперь играет роль растворителя, вода же становится растворенным веществом и составной частью доминирующей кристаллогидратной структуры. Если соль образует несколько кристаллогидратов разного состава, то зона концентрированного раствора может быть разделена на области доминирования структур соответствующих кристаллогидратов согласно концентрационному положению перитектик на политерме растворимости. Доминирующая структура раствора вынуждает другие компоненты существовать в том виде, в каком они могут образовать с ней единую систему кооперативных связей. При этом сама структурная доминанта может модифицироваться таким образом, чтобы оказалось возможным формирование единой системы связей с посторонним электролитом. При структурной несовместимости доминирующей структуры раствора с каким-либо компонентом в растворе реализуется микрогетерогенность.

Модельные представления были разработаны при изучении хлоридных систем элементов I и II групп различными физико-химическими методами. В настоящей работе модель используется для интерпретации данных, полученных при исследовании многокомпонентных систем.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТ.

Глава посвящена описанию объектов и методов исследования.

В работе исследованы бинарные системы $\text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ методом дифракции рентгеновских лучей и многокомпонентные системы $\text{MCl} - \text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{M}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) следующими методами: спектроскопия комбинационного рассеяния света, криоскопия, метод изотермического насыщения.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

3.1. Дифракция рентгеновских лучей.

В настоящей работе для доказательства правомерности развиваемых модельных представлений о структуре водных растворов электролитов использован метод дифракции рентгеновских лучей. В качестве объектов исследования выбраны две соли различной природы: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, образующий несколько кристаллогидратов, и CsCl , кристаллизующийся в безводном состоянии. Все дифрактограммы были измерены при 25°C . В первую очередь была получена рентгенограмма жидкой воды, представленная на рис.1. Узкие линии в дальней области углов дифракции, обозначенные символом «*», относятся к бериллиевому окну. Широкий пик -- так называемое «гало» воды. Сопоставление его с различными дифрактограммами льда показало, что наиболее интенсивные линии льда тетрагональной симметрии приходятся как раз на максимумы гало. Иными словами, гало состоит из широких линий льда, что указывает на отсутствие дальнего и о наличии ближнего (область когерентного рассеяния $\sim 10 \text{ \AA}$) порядка в структуре жидкой воды.

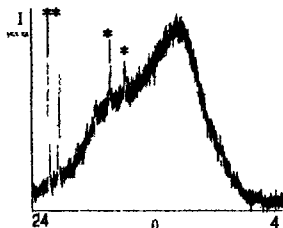


Рис.1. Дифрактограмма жидкой воды.

Были исследованы растворы нитрата кадмия во всем концентрационном диапазоне вплоть до насыщения. Результаты представлены на рис.2. Цифрами обозначены концентрации нитрата кадмия. Увеличение концентрации нитрата кадмия приводит к постепенному уменьшению интенсивности гало воды, которое практически исчезает при концентрации соли 2,6 м. Известно, что эта концентрация является эвтектической. Это наиболее структурно разупорядоченная область. Структура воды разрушена, в то время как концентрация симботактических групп на основе кристаллогидратов растворенной соли еще невелика.

Структурные образования слишком малы для того, чтобы рассеяние от них могло быть зафиксировано. На дифрактограмме наблюдается очень широкое гало без явных максимумов.

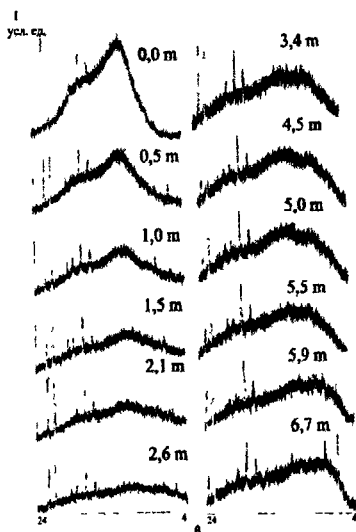


Рис.2. Дифрактограммы системы $Cd(NO_3)_2 - H_2O$

невозможным сопоставление дифрактограмм твердого кристаллогидрата и соответствующих растворов.

Помимо эвтектики, на политерме растворимости системы нитрат кадмия – вода существует ряд перитектик. Одна из них соответствует концентрации 5,5 м. По нашему мнению, в растворах, концентрации которых больше перитектической, доминируют сиботактические группы на основе тетрагидрата нитрата кадмия. Действительно, вид дифрактограмм таких растворов отличается от дифрактограмм менее концентрированных растворов. Происходит смещение максимумов в область меньших значений θ . Более того, на дифрактограммах растворов, содержащих 5,9 м и 6,7 м нитрата кадмия, появляются узкие линии, соответствующие линиям, присутствующим на дифрактограмме твердого тетрагидрата $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Также на дифрактограмме раствора присутствуют дополнительные линии, отсутствующие у четырехводного кристаллогидрата.

Раствор – сложная равновесная система. Поэтому следует учитывать, что при высоких концентрациях соли наряду с доминирующими сиботактическими группами в растворе присутствуют и иные

При дальнейшем увеличении концентрации соли интенсивность гало возрастает, вновь появляются максимумы, однако их расположение и вид отличается от тех, которые наблюдаются на дифрактограммах воды и растворов доэвтектических концентраций. Согласно политерме растворимости данной системы после эвтектики в растворе начинают доминировать сиботактические группы на основе девятиводного кристаллогидрата нитрата кадмия. Такая смена структуры раствора и приводит к изменению вида дифрактограммы. Кристаллогидрат

$Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ не существует в твердом виде при $25^\circ C$, что делает

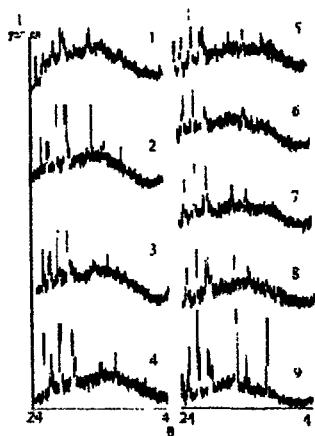


Рис.3. Дифрактограммы системы $CsCl - H_2O$

отрицательно гидратирован.

Введение даже небольших количеств $CsCl$ приводит к резкому падению интенсивности гало воды (рис.3. Цифрами обозначены моляльные концентрации хлорида цезия). Как и в случае нитрата кадмия на дифрактограммах растворов, концентрация которых близка к максимальной (8 и 9 м), появляются узкие полосы. Их положение совпадает с таковыми на дифрактограмме твердого хлорида цезия. Максимальный размер структурных единиц на основе хлорида цезия составляет 500 нм.

При приближении к пределу растворимости в растворе в явном виде образуются надмолекулярные структуры достаточно большого размера, то есть реализуется структурная микрогетерогенность.

3.2. Растворимость хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов кадмия и цинка.

Было проведено определение максимальной растворимости солей MCl ($M^+ = Li, Na, K, Cs$) в растворах нитратов кадмия и цинка различных концентраций вплоть до насыщения при $25^{\circ}C$. Сложность таких многокомпонентных систем обусловлена большим разнообразием и изменчивостью их микросостава при варьировании концентрации солей. Согласно нашим модельным представлениям, при увеличении концентрации солей в растворе последовательно доминируют различные синботактические группы. В растворе доэвтектической концентрации растворителем является

синботактические группы. Наблюдаемые дополнительные линии относятся к кристаллогидратам, содержащим большее количество молекул воды. Их положение хорошо коррелирует с соответствующими линиями на дифрактограмме твердого $Cd(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$.

Математический анализ дифрактограммы позволил определить, что максимальный размер структурных единиц, образующихся в наиболее концентрированном растворе, составляет 100 нм.

В отличие от нитрата кадмия, хлорид цезия не образует кристаллогидратов. Если ион кадмия является положительно гидратированным и дополнительно структурирует воду, то ион цезия, напротив,

вода. Концентрированный раствор, где происходит образование различных синботактических групп, можно рассматривать как систему смешанных растворителей, где роль отдельного компонента-растворителя играет совокупность однотипных синботактических групп, находящихся в состоянии динамического равновесия. Таким образом, растворимость хлоридов в растворах нитратов кадмия и цинка различных концентраций и образование хлор-кадмиевых и хлор-цинковых комплексов будут зависеть от их взаимодействия с тем или иным растворителем (определенными синботактическими группами).

3.2.1. Системы $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}, \text{Cd}$).

На рис. 4 представлено изменение растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaCl} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Хлорид натрия состоит из ионов,

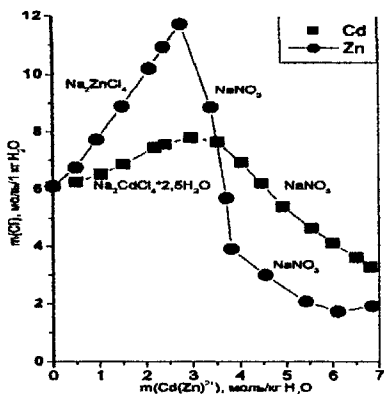


Рис. 4. Растворимость NaCl в растворах $\text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2$ при 25°C

находящихся на границе положительной и отрицательной гидратации. Ионы Cl^- и Na^+ очень слабо влияют на подвижность воды и поэтому в данной системе можно было ожидать, что влияние доминирующей структуры раствора на процессы растворения и комплексообразования проявится в наиболее «чистом» виде.

Растворимость хлорида натрия в растворах нитратов цинка и кадмия имеет сходный характер. Однако в области малых концентраций нитратов в системе $\text{NaCl} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ увеличение растворимости хлорида натрия больше, чем в системе $\text{NaCl} - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. В области высоких концентраций, напротив, растворимость хлорида натрия больше в растворах нитрата кадмия.

В растворах нитрата кадмия и цинка доэвтектических концентраций при растворении хлорида натрия протекает процесс классического ацидокомплексообразования, образуются комплексы состава $[\text{CdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ соответственно. В результате происходит связывание ионов хлора в комплексы и «высвобождение» молекул воды из гидратной оболочки ионов кадмия и цинка, что и приводит к увеличению растворимости хлорида натрия по сравнению с его растворимостью в воде. В

системе $\text{NaCl} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ молекул воды высвобождается больше (комплекс $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ не содержит воды в отличие от комплекса $[\text{CdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$), поэтому растворимость хлорида натрия в растворах нитрата цинка выше по сравнению с растворами нитрата кадмия.

При достижении эвтектических концентраций нитратов кадмия и цинка и дальнейшем их увеличении в растворе начинают формироваться сиботактические группы различного состава на основе кристаллогидратов нитратов цинка и кадмия. В системе $\text{NaCl} - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ доминировать будут сиботактические группы на основе тетрагидрата $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а в системе $\text{NaCl} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Диссоциация вносимого в раствор хлорида натрия подавлена в силу отсутствия достаточного количества свободной воды, и NaCl существует в растворе в ассоциированном состоянии $\text{Na}-\text{Cl}$. Такие ассоциаты не способны взаимодействовать с сиботактическими группами на основе кристаллогидратов кадмия и цинка. Процесс комплексообразования протекает с остаточными аквагидратованными ионами кадмия и цинка, которых по мере роста концентрации нитратов становится все меньше, что приводит к уменьшению растворимости хлорида натрия. Сиботактические группы на основе нитрата цинка включают в свой состав больше молекул воды, поэтому уменьшение растворимости хлорида натрия сильнее в постэвтектических растворах нитрата цинка по сравнению с растворами нитрата кадмия.

3.2.2. Системы $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}, \text{Cd}$).

В области доэвтектических концентраций нитратов растворимость хлорида калия уменьшается (рис.5). В данной области концентраций также протекают процессы классического ацидокомплексообразования. Однако, если в системах $\text{NaCl} - \text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ растворимость образующихся комплексов существенно меньше растворимости нитрата натрия, который также образуется в растворе в результате процесса комплексообразования, то в данном

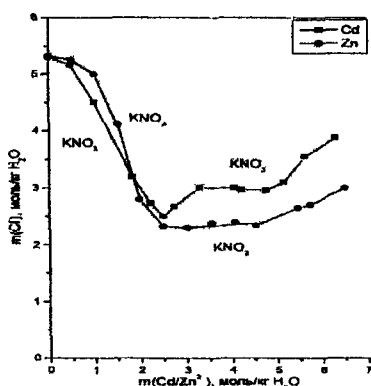


Рис. 5. Растворимость KCl в растворах $\text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2$ при 25°C

случае наблюдается противоположная ситуация — растворимость нитрата

калия меньше растворимости хлоридных комплексов кадмия и цинка. Таким образом, наблюдается типичный процесс высаливания: увеличение концентрации нитратного иона приводит к уменьшению растворимости нитрата калия.

В постэвтектической области концентраций нитратов кадмия и цинка нитратный ион включается в состав доминирующих сиботактических групп. За счет этого процесса происходит некоторая стабилизация нитрата калия в растворе и растворимость хлорида калия слегка увеличивается.

3.2.3. Системы $Me(NO_3)_2 - CsCl - H_2O$ (где $Me^{2+} = Zn, Cd$).

Растворимость хлорида цезия в растворах нитратов кадмия и цинка представлена на рис. 6. Хлорид цезия образует с хлоридом кадмия и цинка

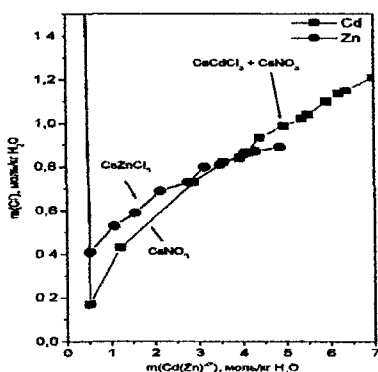
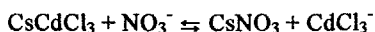


Рис. 6. Растворимость $CsCl$ в растворах $Cd(Zn)(NO_3)_2$ при $25^\circ C$

ряд малорастворимых комплексов: $CsCd(Zn)Cl_3$ и $Cs_2Cd(Zn)Cl_4$. Подобные комплексы формируются и при растворении хлорида цезия в растворах нитратов кадмия и цинка, что приводит к резкому падению растворимости $CsCl$ по сравнению с его растворимостью в воде. Однако с увеличением концентрации нитратов кадмия и цинка растворимость хлорида цезия увеличивается.

Помимо хлоридных комплексов в растворе образуется нитрат цезия, который также характеризуется малой

растворимостью и также может образовать донную фазу. По всей видимости, в растворе происходит стабилизация обеих малорастворимых солей за счет следующего равновесия:



Увеличение концентрации нитратного иона в растворе приводит к дополнительной стабилизации как комплексов, так и нитрата цезия, за счет указанного конкурентного процесса. В результате в растворе реализуется микрогетерогенность, что подтверждается криоскопическими исследованиями.

Была определена политерма растворимости системы для сечения состава $Cd(NO_3)_2 : CsCl = 2.5 : 1$ (рис. 7). При проведении политермических измерений мы наблюдали два процесса. Сначала образовывалась взвесь,

имеющая характерный вид безводной соли (квадратные маркеры). Затем в зависимости от концентрации солей образовывалась донная фаза либо в виде льда, либо в виде кристаллогидрата (круглые маркеры). Рентгенофазовый анализ показал, что взвесь – это нитрат цезия, что указывает на наличие микрогетерогенности в этой системе.

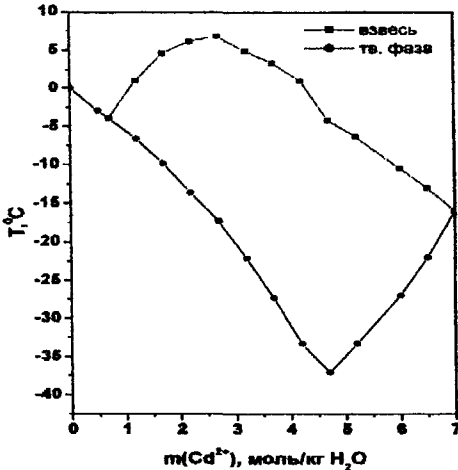


Рис. 7. Политерма растворимости системы $\text{CsCl} - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ $m(\text{Cd}^{2+}) : m(\text{Cl}) = 2,5 : 1$

3.2.3. Системы $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}, \text{Cd}$).

Растворимость хлорида лития в растворах нитратов кадмия и цинка представлена на рис. 8. Хлорид лития отличается от рассмотренных выше хлоридов натрия, калия и цезия тем, что способен формировать собственные симботактические группы $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

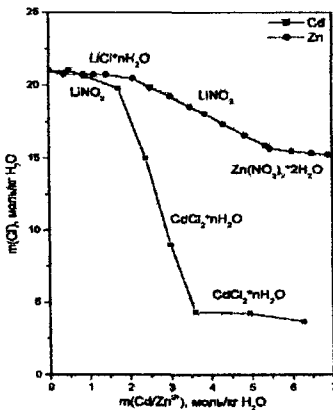


Рис. 8. Растворимость LiCl в растворах $\text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2$ при 25°C

Резкое уменьшение растворимости LiCl в области постэвтектических концентраций нитрата кадмия свидетельствует о структурной несовместимости симботактических групп на основе нитрата кадмия, хлорида лития и хлоркадмиевых комплексов. Хлорида лития растворяется ровно столько, сколько требуется для насыщения по хлору "свободных" акватированных катионов кадмия до дихлоридного

состояния.

В системе $Zn(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$ растворимость хлорида лития высока на всем концентрационном диапазоне и меняется незначительно. При любой концентрации компонентов в растворе будут формироваться нитрат лития и сложные комплексные соединения, образующиеся при взаимодействии симботактических групп $LiCl \cdot nH_2O$ и $Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Процесс комплексообразования носит структурно-вынужденный характер и идет по механизму сопряжения кристаллогидратных структур. Сопряжение таких структур возможно как через молекулы воды, так и через нитрат лития за счет различных координаций нитратного иона. Высокая взаимная растворимость этих солей указывает на структурную совместимость образующихся симботактических групп.

3.3. Комплексообразование в системах $Me(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$ (где $Me^{2+} = Zn, Cd$) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния.

В настоящей главе представлены результаты исследования процессов образования хлоридных комплексов цинка и кадмия в растворах хлорида лития во всем концентрационном диапазоне существования последнего при 25 °С.

Были исследованы три серии растворов: две с концентрацией нитрата кадмия и цинка 1 м и одна с концентрацией нитрата цинка 5,5 м и варьируемой концентрацией хлорида лития. Полученные спектры КР для области $Cd-Cl$ ($[CdCl_4(H_2O)_2] - 260 \text{ см}^{-1}$) и $Zn-Cl$ ($[ZnCl_4]^{2-} - 280 \text{ см}^{-1}$) колебаний приводились к базовой линии, сглаживались и обрабатывались методом деконволюции по Гауссу.

3.3.1. Система $Zn(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$.

При добавлении в раствор нитрата цинка (1 м) небольших количеств хлорида лития (1, 2 и 3 м) полоса $260-300 \text{ см}^{-1}$ содержит две компоненты. Низкочастотная составляющая соответствует комплексам $[ZnCl_n]^{2-n}$ (где $n < 4$). Из приведенных данных (рис.9, цифрами обозначены моляльные концентрации хлорида лития) видно, что с увеличением концентрации хлорида лития происходит увеличение интенсивности полосы, она становится симметричной, а максимум смещается в область 280 см^{-1} , соответствующий комплексной частице $[ZnCl_4]^{2-}$.

На рис.10 представлено изменение интегральной интенсивности обсуждаемой полосы в зависимости от концентрации хлорида лития в системе $Zn(NO_3)_2-LiCl-H_2O$. Можно видеть, что интенсивность полосы практически линейно возрастает до концентрации хлорида лития 8 м

(эвтектическая концентрация). Затем наблюдается нелинейное уменьшение интенсивности.

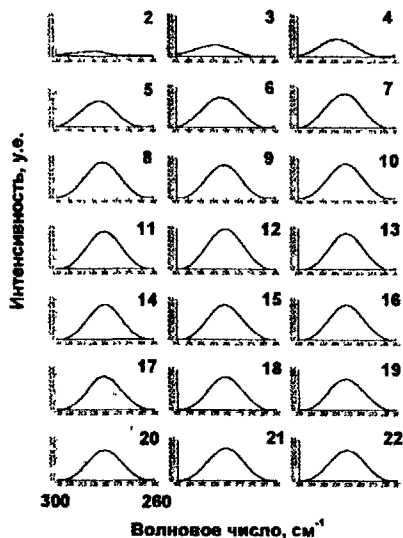


Рис. 9. Система $Zn(NO_3)_2-LiCl-H_2O$. $m(Zn^{2+})=1$ м. Область ν_s Zn-Cl.

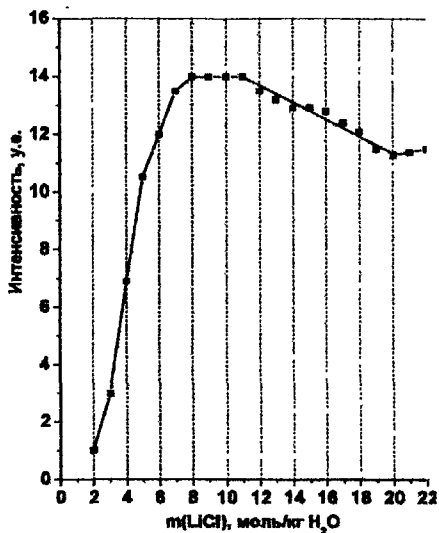


Рис. 10. Изменение интегральной интенсивности полосы с максимумом 280 см^{-1} в системе $Zn(NO_3)_2-LiCl-H_2O$.

При переходе в постэвтектическую область концентраций хлорида лития в растворе начинают формироваться сиботактические группы $LiCl \cdot nH_2O$, которые оказывают влияние на процесс комплексобразования, а значит и на электрооптические параметры связи Zn-Cl. Таким образом, в явном виде наблюдается влияние структуры раствора на процесс комплексобразования.

Высокая взаимная растворимость хлорида лития и нитрата цинка позволила исследовать серию растворов с высоким содержанием нитрата цинка (5,5 м). В отличие от спектров, полученных для растворов с невысоким содержанием нитрата цинка (1 м), в данном случае полоса $260-320\text{ см}^{-1}$ несимметрична при любых концентрациях хлорида лития (рис.11, цифрами обозначены моляльные концентрации хлорида лития).

Проведенный анализ спектров позволил выделить две составляющие данной полосы. Низкочастотная составляющая (с максимумом 280 см^{-1}), несомненно, относится к комплексной частице $[ZnCl_4]^{2-}$. Отнесение высокочастотной составляющей к какой-либо конкретной частице затруднено, так как, по нашему мнению, в данном случае существует

несколько равновероятных интерпретаций. Данная полоса может относиться:

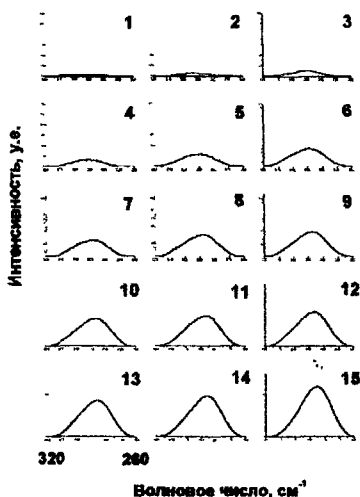


Рис. 11. Система $Zn(NO_3)_2-LiCl-H_2O$. $m(Zn^{2+})=5,5$ т. Область ν , Zn-Cl.

- к комплексным частицам $[ZnCl_n(NO_3)_{4-n}]$, образование которых возможно в результате взаимодействия симботактических групп $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ и $LiCl \cdot yH_2O$.

- к комплексной частице, содержащей менее четырех атомов хлора.

- к комплексной частице $[ZnCl_4]^{2-}$, в которой электрооптические параметры связи Zn-Cl изменены вследствие взаимодействия со структурными конгломератами раствора

По нашему мнению, наиболее предпочтительным является первый

вариант интерпретации. В пользу данного вывода можно привести следующие аргументы:

- Даже при максимальной концентрации хлорида лития (19 т) отношение Zn : Cl в таком растворе будет меньше четырех.
- Хлорид лития растворяется в постэвтектическом растворе нитрата цинка, в котором при этой концентрации доминируют симботактические группы $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Растворение хлорида лития сопровождается образованием кристаллогидратных симботактических групп $LiCl \cdot yH_2O$, для чего требуются молекулы воды. По нашему мнению, растворяемый хлорид лития вынуждает симботактические группы на основе нитрата цинка перестраиваться в менее водные образования. Об этом свидетельствует состав твердой фазы на изотерме растворимости в системе $Zn(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$, которая кристаллизуется в области высоких концентраций нитрата цинка (рис.8 – $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$). Между модифицированными симботактическими группами $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $LiCl \cdot yH_2O$ протекает процесс комплексообразования по механизму структурно-вынужденного сопряжения. Высокая растворимость хлорида лития свидетельствует о том, что в растворе образуется единая система связей. Частица $[ZnCl_n(NO_3)_{4-n}]$ по нашему мнению является наиболее «удобным» связующим звеном между остаточными симботактическими

группами на основе гидратов нитрата цинка, хлорида лития и комплексных частиц $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$.

В любом случае, различный вид спектра в области ν_s $\text{Zn}-\text{Cl}$ колебаний для растворов с различным содержанием нитрата цинка (1 м и 5,5 м) позволяет констатировать различие в механизме комплексообразования в до- и постэвтектической областях.

3.3.2. Система $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$.

В системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 12, цифрами обозначены моляльные концентрации хлорида лития) полоса $240-280 \text{ см}^{-1}$ (область ν_s колебания $\text{Cd}-\text{Cl}$) сохраняет асимметричную форму при концентрациях LiCl от 1 до 6 м. Затем, при дальнейшем увеличении концентрации хлорида лития полоса становится симметричной с максимумом 260 см^{-1} , который соответствует комплексной частице $[\text{CdCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. В интервале

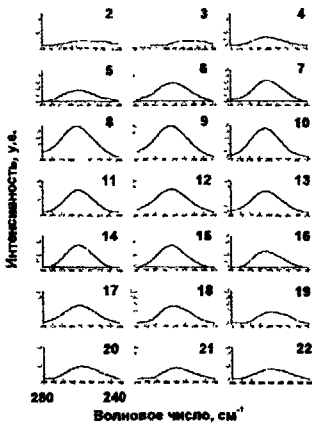


Рис. 12. Система $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$. $m(\text{Cd}^{2+}) = 1 \text{ м}$. Область ν_s $\text{Cd}-\text{Cl}$.

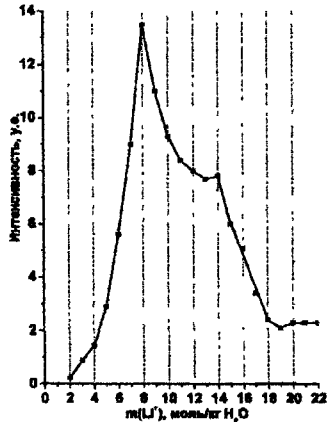


Рис. 13. Изменение интегральной интенсивности полосы с максимумом 260 см^{-1} в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$

концентраций хлорида лития 16 – 22 м полоса $240-280 \text{ см}^{-1}$ вновь становится несимметричной.

На рис.13 представлено изменение интегральной интенсивности обсуждаемой полосы 260 см^{-1} от концентрации хлорида лития в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$. Как и в системе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$, при увеличении концентрации хлорида лития от 1 м до 8 м (доэвтектическая область хлорида лития) интегральная интенсивность меняется линейно. При переходе в постэвтектическую область концентраций на процесс комплексообразования оказывает влияние структура раствора, происходит

изменение коэффициента рассеяния и, как следствие, интегральная интенсивность нелинейно уменьшается.

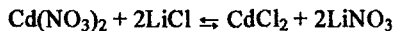
Точки перегиба кривой, изображенной на рис.13, практически совпадают с эвтектической (8 m) и перитектическими (14.3 и 19.5 m) концентрациями хлорида лития.

Появление в растворе сиботактических групп моногидрата хлорида лития, которые становятся доминирующими при достижении концентрации 19.5 m, сопровождается нарушением симметрии полосы 260 см^{-1} , которое является следствием образования в растворе ионов кадмия типа $[\text{CdCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_n]$.

В работе [2] исследовалась изотерма растворимости системы $\text{LiCl}-\text{CdCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Были обнаружены следующие соединения: в области высоких концентраций $\text{LiCl} - 4\text{LiCl} \cdot 3\text{CdCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; в области высоких концентраций $\text{CdCl}_2 - \text{LiCl} \cdot 2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Данные соединения являются результатом кооперативного взаимодействия кристаллогидратных структур хлоридов лития и кадмия, образованных посредством их структурновынужденного сопряжения.

Подобные соединения, по всей видимости, образуются в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии хлоридных комплексов кадмия с сиботактическими группами хлорида лития. В результате, часть ионов кадмия оказывается в низкоординированном состоянии, не смотря на большой избыток ионов хлора в растворах. Таким образом, сопоставление результатов КР эксперимента показало влияние доминирующей структуры раствора на процессы комплексообразования.

Спектры КР в области частот колебаний нитратного иона в системе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ представлены на рис.14. Процесс комплексообразования в растворе сопровождается формированием нитрата лития в соответствии с упрощенной схемой:



Колебание ν_4 нитратного иона ($720-740 \text{ см}^{-1}$, рис.14,а) в пост- и доэвтектической области концентраций хлорида лития имеет различный контур. В доэвтектической области полоса симметрична, не расщеплена и имеет максимум 720 см^{-1} . При переходе в область постэвтектических концентраций полоса приобретает явно ассиметричный вид из-за появления высокочастотной компоненты (740 см^{-1}). Мы считаем, что состояние нитратного иона в области высоких концентраций хлорида лития обусловлено его взаимодействием с ионами лития.

Если представить себе, что весь кадмий находится в составе комплексов, то концентрация нитрата лития составляет 1,8 моль/л. В водном

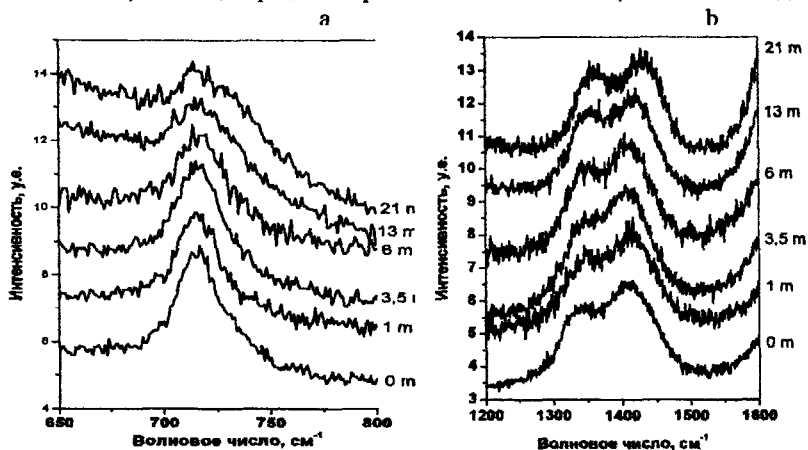


Рис. 14. Система $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$. Область колебаний нитратного иона.
а - ν_4 ; б - ν_3

растворе при этой концентрации LiNO_3 колебание ν_4 полностью симметрично и только после концентрации 9 м появляется плечо 740 см^{-1} .

В рассматриваемой системе расщепление колебания ν_4 при концентрации 1,8 моль/л обусловлено структурно-вынужденными эффектами. По нашему мнению, структурная несовместимость нитрата лития с доминирующими сиботактическими группами приводит к его локальному концентрированию, то есть к зарождению в растворе структурной микрогетерогенности.

По всей видимости, в области высоких концентраций наблюдается тенденция перехода нитрата лития в состояние ионного расплава. Это подтверждается видом спектров КР колебания ν_3 (рис. 14,б), для которых максимумы расщепленной полосы по мере концентрирования имеют тенденцию к смещению в область частот колебаний расплава LiNO_3 (1386 и 1468 см^{-1}).

Выводы:

1. На примере бинарных систем $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CsCl-H}_2\text{O}$ показано, что метод дифракции рентгеновских лучей позволяет: фиксировать изменения структуры раствора, происходящие при увеличении

концентрации соли; оценивать составы и размеры образующихся в растворе конгломератов.

- Показано, что растворимость хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов кадмия и цинка зависит от свойств катионов металлов-комплексобразователей, особенностей структуры концентрированных растворов и от способа взаимодействия компонентов, образующихся в растворе.

При растворении хлоридов цезия, калия и натрия в растворах нитратов кадмия и цинка доэвтектических концентраций протекает процесс классического ацидокомплексобразования. Во всех изученных системах в доэвтектической области все галогениды растворимы лучше в растворах нитрата цинка по сравнению с растворами нитрата кадмия.

При растворении, хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов цинка и кадмия постэвтектических концентраций диссоциация растворяемых солей подавлена и взаимодействие протекает между ассоциатами $M-Cl$ (где $M^+ = Na, K, Cs$) с сиботактическими группами $Cd/Zn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Различие в кривых изменения растворимости трех солей в концентрированных растворах нитратов кадмия и цинка связано с различием в способности ассоциатов $M-Cl$ возмущать доминирующую структуру раствора.

- Предложено объяснение различной растворимости хлорида лития в растворах нитратов кадмия и цинка. В системе $LiCl - Zn(NO_3)_2 - H_2O$ тетраэдрические комплексы $[ZnCl_4]^{2-}$ структурно совместимы с сиботактическими группами на основе хлорида лития $LiCl \cdot nH_2O$ в которых катион лития также имеет тетраэдрическое окружение. В системе $LiCl - Cd(NO_3)_2 - H_2O$ образуются октаэдрические комплексы $[CdCl_4(H_2O)_2]^{2-}$, которые структурно несовместимы с теми же сиботактическими группами $LiCl \cdot nH_2O$ и не могут образовать единую систему связей.
- На примере систем $Cd(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$ и $Zn(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано влияние структуры раствора хлорида лития на процесс комплексобразования. В системе $Zn(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$ при концентрации нитрата цинка 1 м и концентрациях хлорида лития от 3 до 22 м в растворе существуют только тетрахлоридные комплексы $[ZnCl_4]^{2-}$, структурно совместимые сиботактическими группами $LiCl \cdot nH_2O$. В системе $Cd(NO_3)_2 - LiCl - H_2O$ при концентрации хлорида кадмия 1 м и концентрации хлорида лития выше 16 м тетрахлоридные комплексы $[CdCl_4(H_2O)_2]^{2-}$ под воздействием доминирующих сиботактических групп перестраиваются в комплексы, в

которых количество ионов хлора меньше четырех – $[\text{CdCl}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_{2+n}]$. Полученные результаты подтверждают правомерность предложенного объяснения различной растворимости хлорида лития в растворах нитратов кадмия и цинка (вывод 3).

- Измерение и анализ политерм растворимости систем $\text{Na}(\text{Cs})\text{Cl} - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ спектров, а также спектров комбинационного рассеяния в области колебаний нитратного иона для систем $\text{Cd}(\text{Zn})(\text{NO}_3)_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ позволили впервые экспериментально зафиксировать микрогетерогенность в области постэвтектических концентраций в многокомпонентных системах.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- М.К. Хрипун, К.Ю. Червоненко, С.Б. Рыжов, А.А. Киселев, В.Д. Хрипун. «Возможность оценки полей кристаллизации в водных растворах электролитов без проведения политермических измерений». // Вестник СПбГУ - 1997 г. - Сер.4, - Вып.2 - с.56-60.
- М.К. Хрипун, К.Ю. Червоненко, А.Ю. Ефимов, А.А. Киселев, В.Д. Хрипун. «Состояние компонентов и структурные переходы в тройной системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ » // Журнал общей химии - 2000 г. - т.70. Вып. 2. - с.217-222.
- М.К. Хрипун, К.Ю. Червоненко, А.А. Киселев, А.В. Хрипун. «Структурные эффекты и микрогетерогенность в концентрированных растворах и их роль в процессе образования хлоридных комплексов кадмия». Журнал общей химии. - 2001 г. - т.71, вып.1 - с.25-35.
- М.К. Хрипун, К.Ю. Червоненко, А.А. Киселев, В.П. Петрановский. «Особенности взаимодействия компонентов в концентрированных растворах многокомпонентных систем». Журнал общей химии. - 2002 г. - т.72, вып.6 - с.932-937.
- А.А. Киселев, С.В. Зубцов, М.К. Хрипун. «Растворимость хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов кадмия и цинка различных концентраций при 25°C ». Вестн. СПбГУ - 2002 г. - Сер.4, вып.3 - с.51-54.

Список цитируемой литературы:

- М. К. Хрипун. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. док. хим. наук. ЛГУ. 1993, 32 с.
- Филиппов В.К., Вивчарик Л.П., Якимов М.А. Термодинамическое изучение системы $\text{LiCl} - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . // Вестник ЛГУ. - Сер.4 - 1975 - № 10 - с.146-150.

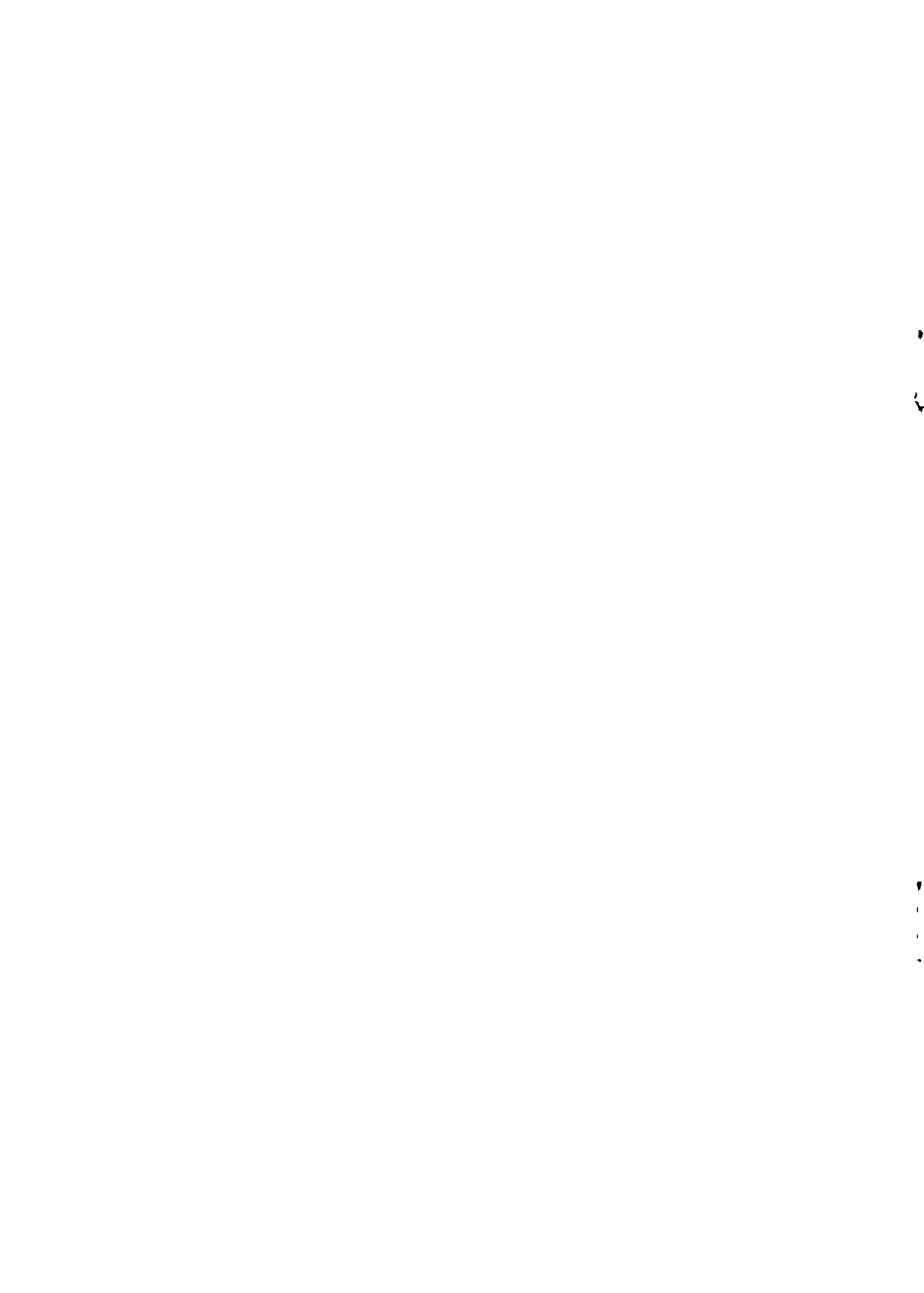
ЛР № 040815 от 22.05.97.

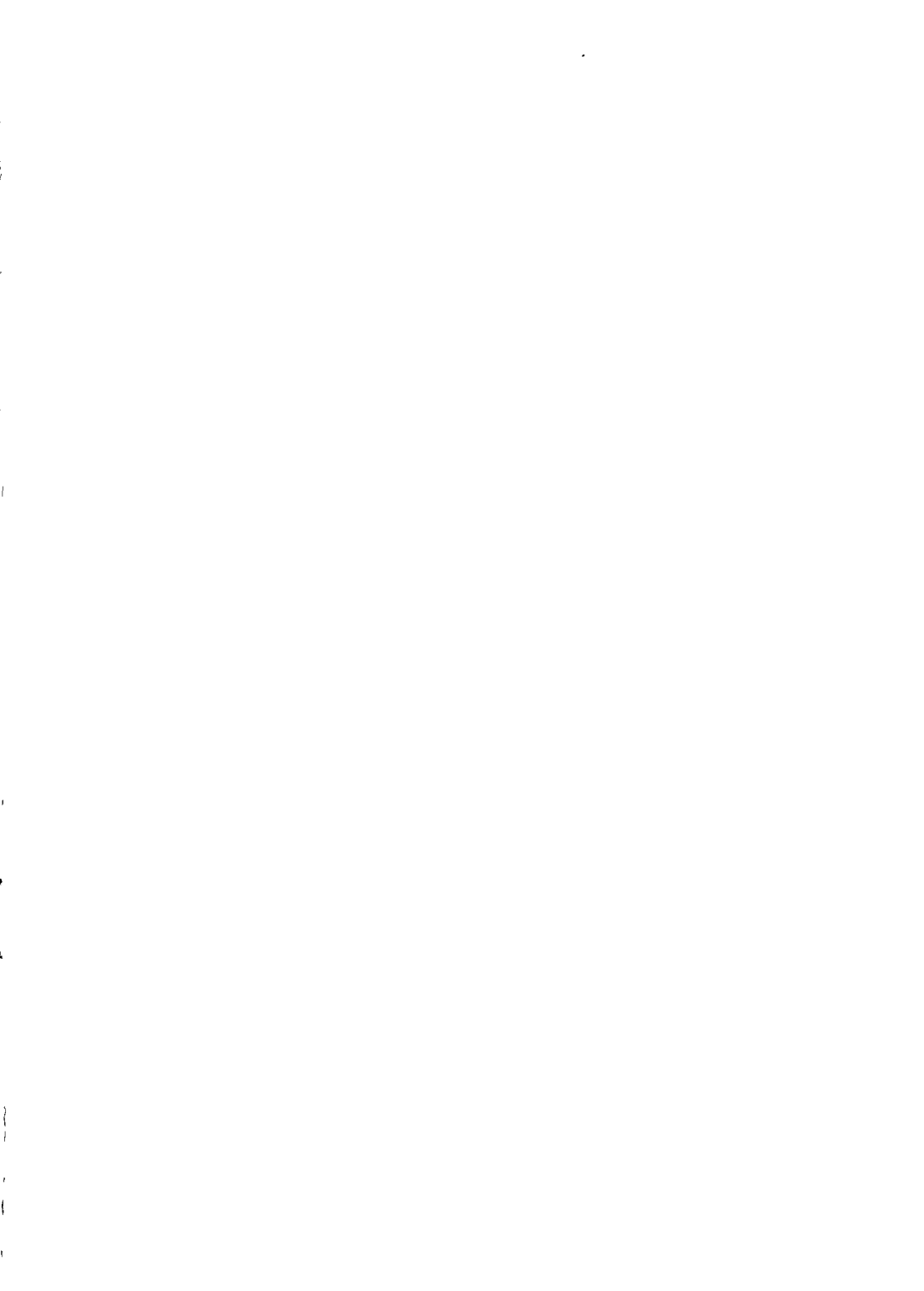
Подписано к печати 17.04.2003 г. Формат бумаги 60X84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ 2913.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.

198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.





8080

2003-A

8080

11.11.11