

Санкт-Петербургский государственный университет

На правах рукописи



Пестова Ольга Николаевна

**Надмолекулярные структуры в концентрированных растворах
и природа эвтектики на примере систем: $Me(ClO_4)_n \cdot H_2O$,
(где Me^{n+} : Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}).**

специальность 02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2006

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

Научный руководитель доктор химических наук
 профессор Мария Кирилловна Хрипун

Официальные оппоненты: доктор химических наук
 профессор Лев Львович Макаров

 доктор химических наук
 профессор Вячеслав Николаевич Пак

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
 технологический университет

Защита состоится 21.12 2006 г., в 14 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. 41/43, БХА.

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

Автореферат разослан 17.11 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



М.Д. Бальмаков

Актуальность проблемы

Интерес к водным растворам электролитов вызван важной ролью этих систем в природных физико-химических, биологических, геологических процессах, их широким применением в современной промышленности.

Большинство исследований в области физико-химического изучения процессов образования природных солей базируется на термодинамическом подходе и использует в качестве теоретической основы диаграммы фазовых равновесий водно-солевых систем, которые по своему составу соответствуют природным рассолам. Это представляется особенно важным для геологии. Солеонакопление и формирование минерального и гидроминерального состава солей и рассолов являются составной частью глобального круговорота вещества земной коры.

Чтобы понять природу растворов и научиться управлять процессами, протекающими в них, необходим поиск закономерностей в изменении различных свойств водно-электролитных систем при изменении их природы, концентрации и внешних условий и разработка пригодной для описания и предсказания данных изменений модели растворов электролитов.

Цель работы

Поиск количественных характеристик: сиботактических групп в концентрированных растворах, эвтектик на политерме растворимости и растворов эвтектического состава исследуемых систем при 25°C для конкретизации развиваемых феноменологических модельных представлений о структуре растворов.

Научная новизна работы.

Методом рассеяния рентгеновских лучей (в широком интервале углов θ) исследованы растворы перхлоратов катионов II группы, перхлоратов натрия, алюминия и хлоридов натрия и калия. Показано, что с помощью данного метода можно проследить влияние электролита на структуру воды, зафиксировать появление в растворе надмолекулярных структур (сиботактических групп), оценить их размер, и состав.

По результатам измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) было выявлено различие на зависимостях силы тока от концентрации раствора для безводных солей и солей, образующих кристаллогидраты.

Впервые получены криоскопические данные для растворов $Me(ClO_4)_n \cdot nH_2O$, (где Me^{n+} : Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}). Установлена взаимосвязь между величинами мольной доли свободной воды в эвтектике по отношению к общей воде (v_w) и активности воды в растворе при 298K для водных растворов электролитов, содержащих анион – слабый протонакцептор (ClO_4^-). Получены значения чисел молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата; объяснено явление стеклования, обнаруженное для системы

перхлорат стронция – вода; установлено, что одно из условий формирования эвтектики для различных водных растворов электролитов является определенное значение мольной доли свободной воды по отношению к составу эвтектики.

Практическая ценность работы

Работа имеет фундаментальную направленность и ориентирована на дальнейшее развитие, совершенствование модельных представлений, разработку единой теории растворов, на обоснование и количественную оценку основных физико-химических свойств и закономерностей формирования структуры растворов.

Развитие модельных представлений о структуре растворов способствует более глубокому пониманию природы и свойств водно-солевых систем. Эти представления могут быть использованы, например, для описания особенностей гидрохимического режима и процессов соленакпления в ряде природных водных бассейнов.

Положения, выносимые на защиту

Впервые оценены размеры и состав сиботактических групп для исследованных систем (по данным рассеяния рентгеновских лучей).

Впервые получены полимеры растворимости для растворов $Me(ClO_4)_n \cdot H_2O$, (где Me^{n+} : Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}); значения чисел молекул воды, входящих в состав кристаллогидратов, кристаллизующихся после эвтектики; активностей воды при температурах замерзания растворов эвтектической концентрации и при 25⁰С.

Предложено объяснение природы эвтектики на примере исследованных систем.

Апробация работы и публикации.

Работа была апробирована на IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», (июнь, 2004 г., г. Плес, Россия), где были представлены два доклада: стендовый и секционный; и на конференции в УНЦХ (СПбГУ, 2005г). Основное содержание диссертации отражено в 7-ми опубликованных научных работах, в том числе в 4-х статьях и 3-х тезисах докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 118 страницах, содержит 14 таблиц, 46 рисунков и 88 наименований цитируемой литературы.

Основное содержание диссертационной работы.

Во введении кратко излагаются научные предпосылки, актуальность данного исследования, а также цели работы.

Первая глава посвящена описанию существующих в литературе моделей структуры растворов электролитов, возможности их применения для исследования растворов в

широком диапазоне концентраций, особенно для изучения концентрированных растворов. Изложены вопросы, относящиеся к выбору используемых в работе модельных представлений и терминологии (понятия сиботактической группы, структурно-вынужденных процессов).

В работе [1] разработана феноменологическая концепция о структуре водных растворов электролитов. В ее основу положен вид политермы растворимости. Особое внимание уделяется эвтектической точке, как границе деления области существования раствора на две зоны – разбавленных и концентрированных растворов. Такой подход позволяет выявить во всем концентрационном интервале существования раствора области доминирования различных структур, аналогичных кристаллизующимся из раствора при понижении температуры твердым фазам. В области доэвтектических концентраций из раствора при охлаждении кристаллизуется вода, как компонент преобладающий и задающий структуру раствора. При охлаждении растворов постэвтектических концентраций в донную фазу выпадает кристаллогидрат растворенного вещества или его безводная соль. Т.е. в постэвтектической области в растворе доминирует определенный структурный тип ассоциатов, названный сиботактической группой (СТ). Вода становится растворенным веществом и составной частью этой группы. Для некоторых солей на политерме растворимости кроме эвтектики присутствуют еще одна или несколько особых точек - перитектик. Они делят концентрированный раствор на области, в которых доминируют структуры соответствующих кристаллогидратов.

Модельные представления были разработаны для хлоридных систем элементов I и II групп Периодической Системы. Они оказались продуктивными и при интерпретации данных, полученных для многокомпонентных систем. В настоящей работе с позиций развиваемой концепции сделана попытка конкретизировать понятие сиботактических групп с точки зрения их размера и состава на примере растворов перхлоратов катионов металлов II группы ПС.

Прослежена эволюция представлений о природе эвтектики и ее формировании. Суммируя данные многих источников, можно выделить две основные точки зрения на эту проблему: по одной из них эвтектика представляет собой механическую смесь твердых компонентов (в случае водных растворов - кристаллов соли и льда), имеющую постоянный состав и температуру плавления. Это классическая точка зрения, согласно которой эвтектика образуется вследствие кратковременных локальных отклонений от среднего состава раствора. С другой точки зрения эвтектика рассматривается как химическое соединение.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. В качестве объектов исследования выбраны системы $Mc(ClO_4)_n \cdot H_2O$, (где Mc^{n+} : Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} ,

Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}), т.е. изозарядный и изоэлектронный ряды катионов. Выбор аниона позволил нам исключить вклад взаимодействия анион-вода, и тем самым проследить влияние катиона на структуру воды.

Приводятся методики синтеза и определения составов кристаллогидратов; криоскопических исследований, измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), рассеяния рентгеновских лучей исследуемых растворов; методика измерения относительной динамической вязкости и термогравиметрического анализа для системы перхлорат стронция – вода.

В третьей главе приводятся и обсуждаются полученные результаты.

Рассеяние рентгеновских лучей.

Исследование растворов методом рассеяния рентгеновских лучей проведено с целью конкретизации понятия СГ, оценки их размера и состава. Идея использования метода состоит в том, что появление квазикристаллических фрагментов (надмолекулярных структур) в растворе при переходе в постэвтектическую область концентраций должно изменить вид дифрактограммы. Особенность эксперимента состоит в том, что измерение производится в широком интервале углов 2θ , и результатом является зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния $I(2\theta)$. Оценка размеров субмолекулярных групп при этом возможна без дальнейшей интерпретации дифрактограмм.

На дифрактограмме чистой воды (рис. 1) наблюдается широкий и интенсивный пик – гало при 3.14 \AA , и менее интенсивное гало при 2.32 \AA . Сопоставление с различными дифрактограммами льда показало, что наиболее интенсивные линии льда тетрагональной симметрии приходятся на максимумы гало воды. Т.е. гало состоит из широких линий льда, что указывает на наличие ближнего порядка в структуре жидкой воды и отсутствие дальнего. Узкие линии в области больших углов рассеяния относятся к бериллиевому окну.

Рис. 1. Дифрактограмма жидкой воды.

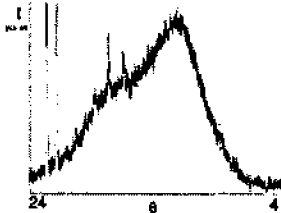
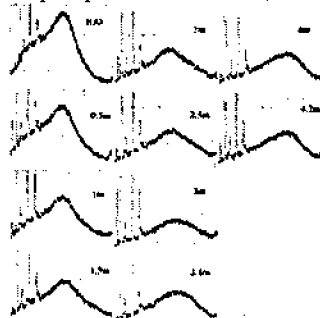


Рис. 2. Дифрактограммы системы перхлорат магния – вода.



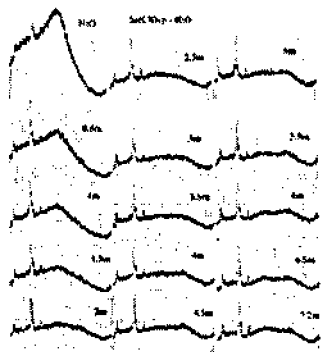


Рис. 3. Дифрактограммы системы перхлорат стронция - вода.

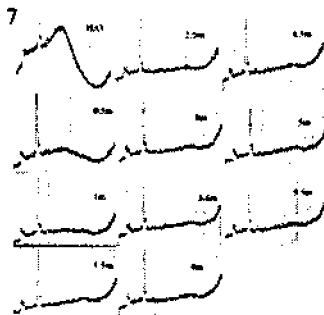


Рис. 4. Дифрактограммы системы перхлорат бария - вода.

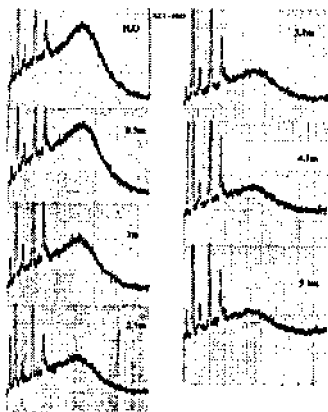


Рис. 5. Дифрактограммы системы Хлорид калия - вода.

Полученные дифрактограммы индивидуальны для каждой бинарной системы, имеют свои особенности, но, тем не менее, позволяют отметить некоторые общие закономерности.

Увеличение концентрации электролита приводит к уменьшению интенсивности гало воды, уширению и смещению его максимума (в сторону больших или меньших углов θ). Это говорит о постепенном разрушении собственной структуры воды. До значения концентрации соли, соответствующей эвтектике на политерме растворимости, интенсивность гало уменьшается, после чего она либо начинает вновь

увеличиваться – появляется новое гало, с максимумом, не совпадающим с водным; либо практически после не изменяется. Т.о., в первом случае после деструктурирования (минимальная интенсивность гало) в растворе создается другая, новая структура с большей степенью порядка. Это растворы перхлоратов магния, кальция, стронция, алюминия. В качестве примера на рис.2 приведены дифрактограммы растворов перхлората магния. Для раствора перхлората стронция в области высоких концентраций наблюдалось два гало (рис.3). Совместно с криоскопическими данными это указывает на наличие двух кристаллогидратных форм. Во-втором случае при достижении определенной концентрации в растворе не происходит последующего заметного деструктурирования (или структурирования). К таким растворам относятся системы с перхлоратом бария, хлоридами натрия и калия (рис. 4, 5).

Из дифрактограмм были оценены размеры надмолекулярных структур (сиботактических групп), доминирующих в растворе. Так, в чистой воде они составляют примерно 33 Å, а в растворах перхлоратов постэвтектических концентраций 15 - 30А. Анализ показывает, что объем этих областей таков, что позволяет вместить две формульные единицы соответствующего твердого кристаллогидрата. Полученные результаты представляются вполне логичными. Так, G.W. Neilson и J.E. Enderby в концентрированном растворе хлорида никеля методом рассеяния нейтронов обнаружили и охарактеризовали ассоциаты состава $Ni_2Cl_4 \cdot 12H_2O$, т.е. $2(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$ две молекулы шестиводного кристаллогидрата; для хлората лития - $2(LiClO_3 \cdot 3H_2O)$, снова две молекулы кристаллогидрата. По данным исследований растворов хлоридов калия, рубидия и цезия методами ЯМР в растворах [2], например для хлорида цезия начиная с концентрации 5 моль/кг воды (задолго до эвтектической) авторы говорят о наличии частиц состава Cs_2Cl_2 , т.е. две формульные единицы.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ).

Проведено измерение вольт-амперных характеристик растворов в широком диапазоне концентраций (переменный ток, интервал напряжений 0,1-3 В). Разбавленные растворы подчиняются закону Ома, зависимости $I(U)$ представляют собой прямые линии. В растворах более высоких концентраций наблюдается отклонение от линейности, которое мы связываем с изменением доминирующей структуры раствора, появлением микрогетерогенности (в растворах безводных солей KCl, CsCl), образованием (в случае кристаллогидратных солей) или распадом (в случае безводных солей) присутствующих сиботактических групп.

В качестве примера приведем результаты измерений ВАХ раствора хлорида калия (рис.6). Видно, что при концентрациях 0.5 и 1 моль/кг воды выполняется закон Ома. Начиная с концентрации 1.5 - 2 моль/кг воды, при напряжении примерно 2В наблюдается отклонение от линейности; тангенс угла наклона увеличивается по мере роста концентрации раствора вплоть до насыщения. Отметим, что, во-первых, в области напряжений до 2 вольт кривые практически сливаются, создается впечатление, что число носителей тока не меняется с увеличением концентрации соли. Во-вторых, после напряжения 2В кривые расходятся согласно изменению концентрации. Если посмотреть на аналогичные зависимости для растворов солей, образующих кристаллогидраты, (например, перхлората кальция (рис.7)), то увидим, что в области напряжений до 2В кривые не сливаются. Единственную причину совпадения кривых для хлорида калия мы видим в появлении в его растворах (как и в растворах других подобных ему солей, хлорид

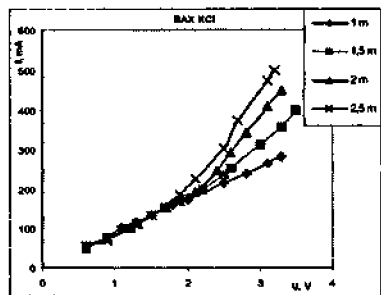


Рис. 6 ВАХ хлорида калия

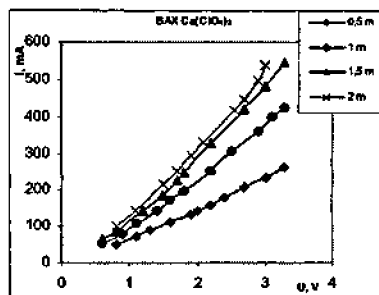


Рис. 7 ВАХ перхлората кальция

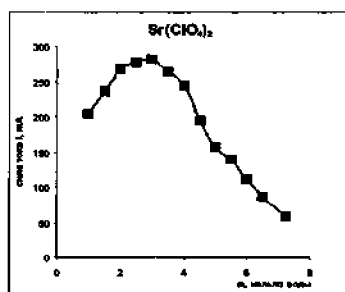
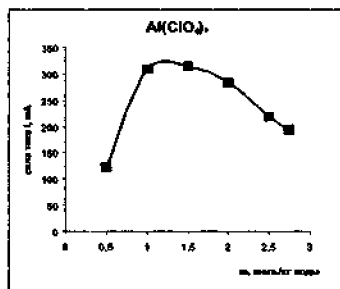
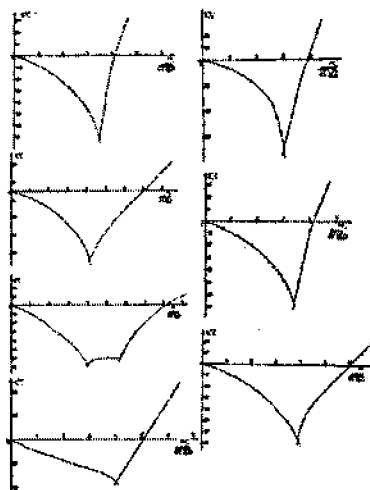
Рис. 8 Зависимость $I(m)$ для растворов перхлората стронцияРис. 9 Зависимость $I(m)$ для растворов перхлората алюминия

Рис. 10 Политермы исследованных систем

цезия, например) уже при небольших концентрациях синботактических групп в виде димеров K_2Cl_2 . Это подтверждается результатами исследования растворов хлоридов калия, рубидия, цезия методом ядерной магнитной релаксации на различных ядрах [2]. На отмеченных выше аналогичных зависимостях $I(U)$ для растворов перхлоратов в области напряжений до 1,5 – 2 вольт четко прослеживается влияние концентрации соли, поскольку для данных солей не характерно образование безводных ассоциатов.

На рис. 8, 9 показаны зависимости $I(m)$ для перхлоратов стронция и алюминия. В области концентраций близкой к эвтектической наблюдается широкий максимум. Если в области разбавленных растворов с увеличением концентрации происходит увеличение силы тока, то при переходе в постэвтектическую область, когда начинают доминировать синботактические группы на основе кристаллогидратов перхлоратов и уменьшается вследствие этого число носителей тока, сила тока уменьшается. Полученные данные коррелируют с известными данными по удельной электропроводности.

Полимермические исследования.

В работе были проведены полимермические измерения 8 систем (рис.10).

Системы $Zn(ClO_4)_2 - H_2O$, $Cd(ClO_4)_2 - H_2O$, $Hg(ClO_4)_2 - H_2O$.

На рис. 10 представлены политермы указанных систем. Температуры замерзания растворов эвтектического состава оказались низки: $-74^{\circ}C$ (3.00m) для $Zn(ClO_4)_2$, $-67^{\circ}C$ для $Cd(ClO_4)_2$ (3.40m) и $-66^{\circ}C$ (3.90m) для $Hg(ClO_4)_2$. После эвтектики на зависимостях $T_{зам}(m)$ для перхлоратов цинка и ртути не наблюдали других особых точек, поэтому можно предположить, что после эвтектической концентрации в этих системах доминирует структура одного кристаллогидрата. Можно отметить (табл. 1), что значения эвтектических концентраций растворов цинка, кадмия и ртути увеличиваются в указанном ряду: 3.0, 3.4 и 3.9 моль/1000 г H_2O соответственно, что можно соотносить с изменением радиусов этих катионов.

Системы $Me(ClO_4)_2 - H_2O$, где Me : Mg, Ca, Sr, Ba.

Самая высокая температура замерзания раствора эвтектического состава среди исследованных растворов перхлоратов главной подгруппы наблюдается для перхлората бария ($-35^{\circ}C$) (рис. 10), что, по-видимому, объясняется слабым взаимодействием данной соли с водой. Можно заметить, что эвтектики растворов перхлоратов кальция, стронция и бария - близки (4.15, 3.99 и 4.02 моль/1000г H_2O соответственно) (табл. 1), перхлорат магния выделяется из этой группы, имея эвтектику при 3.35m, он "попадает" в группу к перхлоратам кадмия и цинка, что неудивительно в связи с его сильной гидратационной способностью. Тогда, все вышеприведенные данные указывают на то, что эвтектическая концентрация зависит от природы катиона. Связь действительно имеет место, однако

основное внимание стоит обратить на число молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата, кристаллизующегося после эвтектики. По нашим данным, после эвтектики в системе перхлорат магния–вода доминирует структура гептакристаллогидрата (состав определен химически), в системе перхлорат кальция–вода – гексакристаллогидрата (состав определен химически). Как будет показано далее, число молекул воды, входящее в состав кристаллогидрата для всех изученных систем определялось расчетным путем. Так, для системы перхлорат бария – вода это оказался тетракристаллогидрат.

Все исследуемые растворы кроме перхлората стронция после эвтектики имеют одну ветвь кристаллизации в интервале температур $-70 - 25^{\circ}\text{C}$. На политерме растворимости перхлората стронция обнаружена перитектика (рис. 11) при концентрации 5.5 моль/кг воды. В интервале значений m от 5.50 до примерно 6.25 моль/(кг воды), обозначенном на рис. 11 пунктиром, наблюдается стеклование раствора. При концентрации большей чем 6.25 m , при охлаждении в донную фазу выпадает кристаллогидрат $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ветвь кристаллизации после эвтектики должна соответствовать более водному кристаллогидрату перхлората стронция. Проведенный термогравиметрический анализ и расчет показывают, что это гексакристаллогидрат.

Явление стеклования на наш взгляд можно объяснить следующим образом: начиная с концентрации перитектического состава доминирующей структурой формально является 4-х водный кристаллогидрат, хотя гексагидрат еще существует. Эти две структуры в растворе взаимопереходят друг в друга посредством двух молекулы воды, переходящих от одного кристаллогидрата к другому. Область стеклования заканчивается при концентрации 6.25 m , при которой в растворе уже отсутствуют субтактические группы на основе гексагидрата. Т.о., в 6-ти водном кристаллогидрате две молекулы воды должны быть неравноценны остальным четырем, что подтверждается данными дериватографии.

Таблица 1.

вещество	m_s	$T_{\text{эвт}}, ^{\circ}\text{C}$	$a(w), T_{\text{эвт}}$	$a(w)P_{\text{эвт}}$	V_w	n	N_w
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	3,45	-71,5	0,490	0,568	0,565	7	0,890
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	4,15	-77,5	0,441	0,520	0,551	6	0,881
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	3,99	-68,0	0,494	0,599	0,569	6	0,888
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	4,02	-35,0	0,718	0,691	0,710	4	0,907
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	3,00	-74,0	0,514	0,630	0,623	7	0,920
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	3,40	-67,0	0,515	0,670	0,632	6	0,914
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	3,90	-66,0	0,575	0,600	0,580	6	0,892

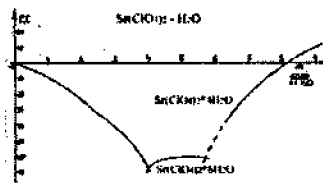
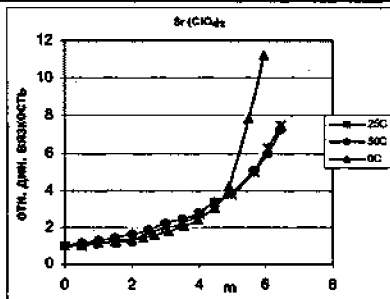


Рис. 11 Политерма перхлората стронция

Рис. 12 Относительная динамическая вязкость растворов перхлората стронция



Отметим, что разница температур, соответствующих эвтектике и перитектике на политерме, не велика (3°C); существует довольно большая концентрационная область, с мало меняющейся температурой замерзания. Об этом говорит и рисунок, иллюстрирующий ход зависимости относительной динамической вязкости от концентрации растворов перхлората стронция в интервале концентраций от 0.5 до 6.5 моль/1000г H_2O при 0°C , 25°C и 50°C (рис. 12). Видно, что кривые относительной динамической вязкости при 25°C и 50°C мало отличаются. Тем не менее, инверсия кривых есть, но она представляет собой не точку, а определенную область: с 4 - 5.6м, находящуюся между эвтектикой и перитектикой. Кривая, соответствующая температуре 0°C более ярко демонстрирует точку инверсии, которая попадает в центр первой постэвтектической ветви кристаллизации.

Система перхлорат алюминия – вода.

На рис. 13 изображена политерма перхлората алюминия в интервале концентраций $0 < m < 1.87$ моль/1000г воды. При более высоких концентрациях (с 2,02 до 3.55м) происходило стеклование раствора. Найденный эвтектический состав равен 1.1 моль/кг воды. Точка инверсии на изотермах относительной динамической вязкости по литературным данным находится при концентрации 1.08м. При концентрации 1.5м политерма имеет максимум, который свидетельствует о том, что в эвтектике выпадает многоводный кристаллогидрат. Последний должен представлять собой 38-миводный

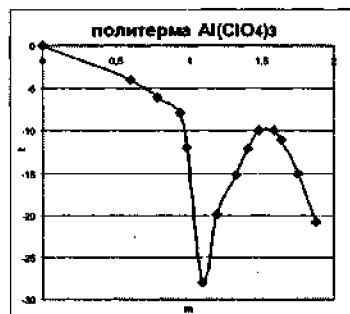


Рис. 13 Политерма перхлората алюминия

Рис. 13 Политерма перхлората алюминия

кристаллогидрат перхлората алюминия, который по нашему мнению является криогидратом и может существовать только в области температур ниже -10°C .

Количественные результаты по данным проведенных исследований.

Поскольку основной целью данной работы явился поиск количественных закономерностей, в качестве основной характеристики выбрана активность воды в растворе, которая известна в литературе для многих водных систем из данных по давлению паров, и которую можно рассчитать по данным криоскопии.

Активности воды при температурах замерзания растворов вычислены по формуле:

$$-\ln a_w = \Delta h_1^0(T_1^0)/R \cdot (1/T - 1/T_1^0) + \Delta C_{p,1}^0/R \cdot (\ln(T_1^0/T) + 1 - T_1^0/T), \quad (1)$$

где $\Delta h_1^0(T_1^0) = 1438$ кал. - скрытая теплота плавления растворителя при температуре T_1^0 ,
 R - газовая постоянная, равная 1,9872 кал/град*моль; T_1^0 - температура плавления растворителя, равная 273,16K, T - температура замерзания раствора, K;

$\Delta C_{p,1}^0 = (C_{p,w} - C_{p,r})$; $C_{p,w}$ - молярная теплоемкость воды при постоянном давлении, находящейся в состоянии чистой жидкости; $C_{p,r}$ - ее теплоемкость в кристаллическом состоянии. В рассматриваемом случае для достижения большей точности расчеты проводились с учетом зависимости теплоемкости от температуры:

$$\Delta C_{p,1}^0(T) = 9.37 - 0.0241 \cdot (T_1^0 - T) - 0.000212 \cdot (T_1^0 - T)^2.$$

Значения активностей воды при 25°C для систем перхлорат кадмия - вода и перхлорат ртути - вода рассчитаны по формуле:

$$\ln a_w(298) = \ln a_w(T_{\text{зам}}) + L/R \cdot (1/298 - 1/T_{\text{зам}})$$

Полученные значения активностей представлены в табл. 1.

На основании развиваемых модельных представлений активность воды в растворе при 25°C должна определяться той водой, которая не входит в состав кристаллогидрата. Ее долю можно вычислить следующим образом.

$$v_w = (55.51 - n \cdot m_0) / 55.51 \quad (1),$$

где v_w - молярная доля "свободной воды" - доля воды, без учета кристаллогидратной по отношению к общей воде; n - число молекул воды, содержащееся в кристаллогидрате; m_0 - эвтектическая концентрация (моль/кг H_2O); 55.51 - число молей воды в 1кг воды.

Оказалось, что молярная доля "свободной воды" в эвтектике близка к значению активности воды в растворе эвтектического состава при 25°C . Как следует из формулы (1) в эвтектике v_w (и $a(w)_{298}$ в растворе эвтектического состава при 25°C) связаны с числом молекул воды в кристаллогидрате (n), который выпадает в донную фазу сразу после эвтектики. Следует сказать, что данная связь существует для растворов перхлоратов

металлов 2 группы главной и дополнительной подгрупп периодической системы. В табл. 1 представлены значения чисел молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата. Известный состав кристаллогидрата, кристаллизующегося сразу после эвтектики, имелся для системы с кадмием (6), кальцием (6) (химический анализ) и цинком (7); для системы с магнием по данным химического анализа были найдены два значения - 7 и 8. Величины v_w и $a(w)_{298}$ для всех указанных систем оказались близки и известные значения n подтверждены путем такого расчета по формуле (1). Было установлено, что для системы перхлорат магния - вода образуется гептакристаллогидрат. Для остальных растворов составы кристаллогидратов были неизвестны. Тогда, воспользовавшись близостью значений v_w и $a(w)_{298}$, были получены следующие величины n : 4, 6, 6 для растворов перхлоратов бария, стронция и ртути соответственно. На поллитерах растворимости перхлоратов бария, цинка и ртути состав кристаллогидратов не изменяется в исследованном диапазоне постэвтектических концентраций. На поллитерме растворимости перхлората стронция, как уже было показано, есть перитектика и в интервале концентраций 4 - 5.75 моль/кг воды доминирует структура более многоводного - гексакристаллогидрата.

Т.о., зная v_w ($a(w)_{298}$) можно определить состав кристаллогидрата не проводя химического анализа донной фазы. Еще раз оговоримся, что использование формулы (1) справедливо для растворов солей, образованных анионом, слабо взаимодействующим с водой: ClO_4^- , BF_4^- , SiF_6^{2-} .

Количество свободной воды по отношению к составу эвтектики можно вычислить по формуле:

$$Nw = (55.51 - n \cdot m_{\text{ант}}) / (55.51 - n \cdot m_{\text{эвт}} + m_{\text{вт}}).$$

Оказалось, что для изученных систем значения мольной доли Nw практически одинаковы (табл. 1), $0,90 \pm 0,02$ независимо от типа соли. Подобный расчет для систем с известными в литературе диаграммами растворимости и определенными эвтектическими концентрациями (для 120 растворов различных солей катионов первой и второй группы, а также для солей d-элементов) показывает, что практически для всех солей значения мольной доли свободной воды по отношению к составу эвтектики попадают в тот же самый интервал $0,90 \pm 0,02$. Исключение составляют несколько растворов, для которых n определено предположительно и растворы с сильным комплексобразованием, например ZnCl_2 .

Поэтому, можно сформулировать более общий вывод, относящийся к различным водным растворам солей - при значении Nw $0,9 \pm 0,02$ в системе соль-вода формируется эвтектика. Из этого следует, что условия формирования эвтектики сходны для всех солей, для которых значение Nw попадает в указанный интервал. Т.е. для всех этих солей

эвтектика должна представлять собой либо механическую смесь соли и льда, либо какое-то химическое соединение. В литературе нет однозначного ответа на этот вопрос – одни исследователи склоняются к смеси, другие к наличию соединения. Известно, что в концентрированном растворе хлорида калия реализуется микрогетерогенность, и не образуются соединения с водой. До эвтектической концентрации при охлаждении в донную фазу выпадает лед, после – безводный KCl, в эвтектике – смесь безводной соли и льда. При этом N_w попадает в тот же интервал. Отсюда следует, что и в случае остальных солей с постоянным значением $N_w=0.9$ в эвтектике образуется смесь льда и кристаллогидрата определенного состава. Если N_w выпадает из указанного интервала значений, что наблюдается для растворов солей металлов 3 группы главной подгруппы, то, по нашему мнению, в эвтектике образуются соединения по типу криогидратов. К данному случаю мы относим систему перхлорат алюминия – вода. Для нее значение N_w выпало из указанного интервала. В литературе приводят два состава кристаллогидрата для этой системы – 9-ти и 15-ти водные. Даже если предположить, что в эвтектике образуется смесь последнего со льдом, то эвтектическая концентрация должна быть равна 2.3 моль/кг воды, что противоречит эксперименту. При найденной m , (1.1m) число молекул воды должно быть равно 38. Существование многоводного кристаллогидрата при низких температурах по нашему мнению, указывает на то, что в эвтектике будет образовываться не смесь, а криогидрат, представляющий собой химическое соединение.

Таким образом, независимо от типа и природы соли эвтектика образуется при определенном (одном и том же) значении мольной доли свободной воды N_w в растворе. С этой точки зрения нет влияния природы катиона. Однако, оно проявляется через n – количество молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата, выпадающего в донную фазу в эвтектике, определяя тем самым положение эвтектики на поллитерме растворимости.

Основные результаты и выводы.

В работе проведено исследование растворов методом рассеяния рентгеновских лучей; измерены ВАХ растворов; проведены криоскопические измерения; измерения относительной динамической вязкости и ТГ-анализ для системы перхлорат стронция – вода. Рассчитаны активности воды в растворе при 25°C и при температурах замерзания растворов различного состава, числа молекул воды, входящие в состав кристаллогидрата, выпадающего в донную фазу в эвтектике.

На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1. по данным метода рассеяния рентгеновских лучей характеризуется сиботактическая группа; уточнен ее состав и оценен размер. На примере исследованных систем

показано, что в состав сиботактической группы входят две формульные единицы (две молекулы кристаллогидрата или безводной соли).

2. Показано различие вольт-амперных характеристик для солей, образующих кристаллогидраты, и безводных. В растворах перхлоратных солей, образующих кристаллогидраты, зависимости силы тока от концентрации раствора проходят через максимум в области эвтектических концентраций.
3. Установлено, что величины мольной доли свободной воды в эвтектике по отношению к общей воде (v_w) и активности воды в растворе при 298К близки для водных растворов электролитов, содержащих анион – слабый протоноакцептор (ClO_4^-).
4. Установлен факт стеклования системы перхлорат стронция – вода в области концентраций 5.75 – 6.25 моль/кг воды. Предложено объяснение явления стеклования для этой системы с позиции сосуществования двух кристаллогидратов.
5. На концентрационной зависимости о.п.м. энтальпии воды обнаружен эндоэффект в области концентраций, в которой наблюдалось стеклование раствора перхлората стронция.
6. Установлено одно из условий формирования эвтектики для различных водных растворов электролитов – определенное значение мольной доли свободной воды по отношению к составу эвтектики (N_w). N_w в растворе эвтектической концентрации не зависит от природы соли и лежит в интервале значений $0,90 \pm 0,02$.
7. В рамках проведенных исследований в совокупности с литературными данными, предложено объяснение природы эвтектики на примере исследованных систем: если значение N_w в растворе попадает в интервал $0,90 \pm 0,02$, то в эвтектике образуется смесь льда и соли (безводной или кристаллогидрата); и если N_w выпадает из указанного интервала значений, то в эвтектике образуется соединение типа криогидрата.

Цитируемая литература.

1. Хрипун М.К. Структурно-вынужденные процессы в концентрированных растворах электролитов. // Автореф. дисс. на соиск. учен. степени док. хим. наук. - СПб.: 1993. 48 с.
2. Hertz H.G., Mazitov R. An Attempt to Detect Higher Ion-Ion Correlations (Microheterogeneity) in Aqueous Solutions of Rb and Cs Halides. // Ber. Bunsen. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1103-1112.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Хрипун М.К., Костиков Ю.П., Киселев А.А., Пестова О.Н. «Структура водных растворов электролитов по данным дифракции рентгеновских лучей». Журнал общей химии. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 190-193.

2. О.Н. Пестова, Ю.П. Костиков, М.К. Хрипун. «Рентгенофазовый анализ структуры водно-солевых систем: NaCl – H₂O, KCl – H₂O». Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 7. С. 1082-1085.
3. О.Н. Пестова, Л.А. Мюнд, М.К. Хрипун, А.В. Пригаро. "Политермическое исследование систем M(ClO₄)₂ – H₂O, где M²⁺: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺." Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 3. С. 413-417.
4. О. Н. Пестова, Л. А. Мюнд, М. К. Хрипун. «Политермическое исследование водных растворов перхлоратов цинка, кадмия, ртути». Вестник СПбГУ. Сер. 4, 2005, вып. 4. С. 65-70.
5. O.N. Pestova, M.K. Khripun, L.A. Myund, Y.P. Kostikov, A.Y. Efimov. Physical-chemical properties of aqueous solutions of II group perchlorates and the natures of eutectic concentration. The IX International Conference The problems of solvation and complex formation in solutions. Plyos, Russia, June 28 – July 2, 2004. С. 89.
6. О.Н. Пестова, М.К. Хрипун, Ю.П. Костиков. Исследование структуры водных растворов MCl – H₂O (где M⁺: Na, K) методом рассеяния рентгеновских лучей. IX Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Тезисы докладов. Плес. 2004. С. 144.
7. Пестова О.Н. Политермическое исследование систем M(ClO₄)₂ – H₂O, где M²⁺: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺. Тезисы докладов конференции УНЦХ. 2005.

Подписано в печать 26.10.2006.

Формат бумаги 60 × 84 1/16. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 3867.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ.

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

