

**Давидьян
Анна Генриковна**

**Строение водных растворов перхлоратов
металлов I-III групп Периодической системы
Д.И. Менделеева.**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург

2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Хрипун Мария Кирилловна
кафедра общей и неорганической химии
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Пак Вячеслав Николаевич
кафедра физической и аналитической химии
ФГБОУ ВПО «Российский государственный
педагогический университет им.
А.И. Герцена»

доктор химических наук, профессор
Демидов Александр Иванович
кафедра физико-химии и технологий
микросистемной техники ФГАОУ ВО
«Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет»

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)»

Защита состоится 18 декабря 2014 года в 17⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.41 при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д.41/43.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9 и на сайте www.spbu.ru

Автореферат разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

М.Д. Бальмаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Изучение строения водных растворов электролитов является одной из важнейших задач, стоящих перед современной химией. Понимание процессов, происходящих в водных растворах, имеет большое значение для развития биохимии, медицины, сельского хозяйства, гидрометаллургии, геохимии. С развитием учения о растворах электролитов открывается неполнота наших представлений о растворе как наборе акватированных ионов, сольватноразделенных и контактных ионных пар. Изучение особенностей взаимодействия компонентов в растворах в области высоких концентраций, с позиции феноменологической модели строения водных растворов электролитов, уточняет устоявшиеся представления о строении водных растворов.

Цель работы. Изучение строения водных растворов перхлоратов металлов I - III групп Периодической системы (ПС): установление закономерностей и особенностей формирования структуры растворов, в зависимости от химической природы ионов и концентрации растворенного вещества с позиции феноменологической модели строения водных растворов электролитов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

1. Разработать новый подход к исследованию строения водных растворов электролитов.
2. Применить хемометрический анализ к результатам спектроскопии для выявления неочевидных закономерностей, содержащихся в массиве экспериментальных данных.
3. Определить неизвестные до настоящего времени структуры кристаллогидратов перхлоратов металлов, кристаллизующихся из насыщенных растворов при 25 °С.
4. Установить соответствие между структурами твердой фазы и сиботактическими группами в насыщенном растворе.
5. Выявить роль природы катиона в процессах формирования сиботактических групп в растворах перхлоратов.

Научная новизна.

1. Получены политермы растворимости 6 систем (перхлораты металлов III группы ПС).
2. Определены структуры $Al(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Ga(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Sc(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Ca(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.
3. В рамках развиваемого подхода для изучения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп ПС в широкой области концентраций применены методы БИК, НПВО и КР спектроскопии с использованием хемометрического анализа спектральных данных.
4. Рассчитаны спектры и концентрационные профили форм воды и ионов ClO_4^- , интерпретированные с позиций феноменологической модели строения водных растворов электролитов, установлена дифференциация БИК спектров водных растворов исследуемых перхлоратов на диаграмме РСА по характеру взаимодействия катион-вода.
5. Установлена эволюция состояния иона ClO_4^- в бинарных водных системах в зависимости от концентрации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Работа имеет фундаментальную направленность и ориентирована на развитие, совершенствование модельных представлений о строении водных растворов электролитов, на поиск и обоснование закономерностей формирования структуры растворов.
2. Исследование структурных зон в растворе, включая последовательные структурные изменения в нем с изменением концентрации растворенного вещества, имеет большое значение для разработки методов извлечения ценных компонентов из рассолов.
3. На основе данных о строении водных растворов электролитов возможно создание экологически безопасных хладагентов нового поколения, которым не свойственны озоновый

и парниковый эффекты. Водные растворы электролитов (потенциальные экологически безопасные хладагенты) могут использоваться индивидуально, а также при смешении, если таким образом достигаются оптимально выгодные термодинамические характеристики.

4. Знание структуры водных растворов перхлоратов при различных концентрациях и температурах важно при разработке методов извлечения воды. Устойчивость, высокая растворимость, способность к образованию многоводных кристаллогидратов, низкотемпературных растворов и поглощению паров воды, – все это делает соли хлорной кислоты важным элементом в изучении геологической и водной истории Марса.

На защиту выносятся следующие положения:

- Интерпретация результатов хемометрического анализа спектральных данных с позиции феноменологической модели строения водных растворов электролитов.
- Состав, структура сиботактических групп в растворе и их трансформация по мере изменения концентрации раствора.
- Положение о появлении новых функций ClO_4^- иона при переходе от разбавленных растворов к концентрированным, в зависимости от природы катиона.
- Дифференциация БИК спектров водных растворов исследуемых перхлоратов на диаграмме РСА по характеру связи катион-вода.

Апробация работы.

Результаты работы доложены на 9 конференциях: V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (г. Санкт-Петербург, 2011); VI конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (г. Иваново, 2011); International student conference «Science and Progress». DAAD. (St. Petersburg, 2011); International Student Conference «Science and Progress». DAAD. (St. Petersburg, 2012); II Russian-Mexican workshop «Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing» (Ensenada, Mexico, 2012); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012); 3rd Russian-Mexican workshop «Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing» (St. Petersburg, 2013); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013» (Москва, 2013); ISSP 16 – International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes. (Karlsruhe, Germany, 2014).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 18 печатных работ, из них 7 статей и 11 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (всего 152 наименования). Диссертационная работа написана на 153 страницах, снабжена 15 таблицами и 74 рисунками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Приводится обоснование актуальности исследования строения водных растворов электролитов.

Глава 1. Литературный обзор. Представлены литературные данные о структуре водных систем, приведено описание феноменологической модели строения водных растворов электролитов и результаты исследования растворов методами дифракции рентгеновских лучей и колебательной спектроскопии.

Глава 2. Экспериментальная часть. Объекты и методы.

2.1. Синтез солей, приготовление и анализ растворов. Описаны способы синтеза солей, а также приготовление и анализ растворов. Основными объектами исследования являются системы $\text{M}(\text{ClO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$. Для установления влияния природы аниона на структурные характеристики раствора

дополнительно изучены системы $M'X_n - H_2O$, $M'=Li, Na$, $X=Cl, NO_3^-, SO_4^{2-}$. Концентрация солей варьировалась от 0,1 моль/л до насыщения.

2.2. Методы экспериментального исследования и способы обработки полученных данных. Криоскопия демонстрирует эволюцию структуры раствора по мере изменения концентрации на макроуровне и является основой для применения феноменологической модели. Колебательная спектроскопия описывает состояние частиц в растворе на микроуровне (БИК – ближняя ИК-спектроскопия первого обертона валентного колебания ОН воды; НПВО – спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения в средней ИК-области; КР – спектроскопия комбинационного рассеяния света). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов характеризует структуру твердых фаз, кристаллизующихся из насыщенных растворов и необходим для развития представлений о структуре концентрированных водных растворов электролитов. Хемометрический анализ спектральных данных (Principal Component Analysis (PCA) и Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Squares (MCR-ALS)), использованный для выявления и визуализации неочевидных закономерностей, содержащихся в массиве экспериментальных спектральных данных, позволяет сформировать общее представление об изменении структуры раствора при варьировании концентрации и природы соли.

Глава 3. Обсуждение результатов.

3.1. Новый подход к исследованию водных растворов электролитов

В работе предложен новый подход к изучению строения водных растворов электролитов с использованием криоскопии, колебательной спектроскопии (БИК, НПВО, КР), хемометрического анализа спектральных данных, а также рентгеноструктурного анализа монокристаллов, кристаллизующихся из насыщенных растворов (рис. 1). Связь между спектрами и политермами растворимости устанавливается через преобразование спектров методами PCA и MCR-ALS и интерпретацию результатов на базе феноменологической модели строения концентрированных водных растворов.

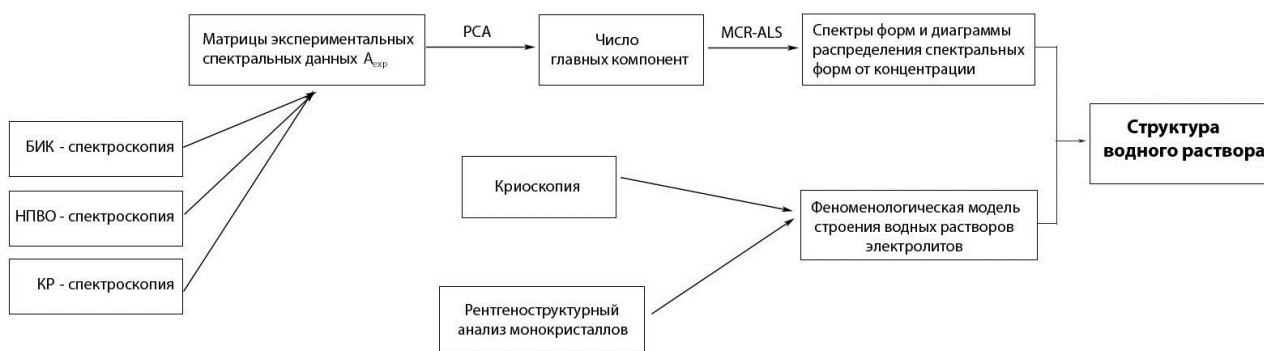


Рис. 1. Схема предложенного подхода к исследованию водных растворов электролитов.

Интерпретация полученных данных основана на представлениях феноменологической модели строения водных растворов электролитов и на положении об идентичности структуры раствора структуре твердой фазы, кристаллизующейся из этого раствора при понижении температуры или при насыщении.

3.2. Системы $MClO_4 - H_2O$, где $M: Li, Na$

Известно, что при температуре до 25 °С на политерме растворимости $LiClO_4$ наблюдаются две ветви кристаллизации (воды и $LiClO_4 \cdot 3H_2O$); с увеличением концентрации раствора окружение иона Li^+ не изменяется, такое же, как в кристаллическом тригидрате. Результаты хемометрического анализа полученных спектральных данных (рис. 2 и 3) представлены на рис. 4. Линия 1 (рис. 4) относится к спектральной форме, наиболее

скоррелированной со спектром чистой воды, доля этой формы уменьшается с ростом концентрации. Линия 2 относится к спектральной форме наиболее скоррелированной со спектром самого концентрированного раствора в серии; эта форма зарождается сразу после попадания соли в воду и ее доля увеличивается вплоть до насыщения. Указанным спектральным формам воды в растворе соответствуют чистая вода, не связанная с ионами, и вода, связанная с ионами (в акваионе лития и в сиботактической группе (СГ) на основе $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

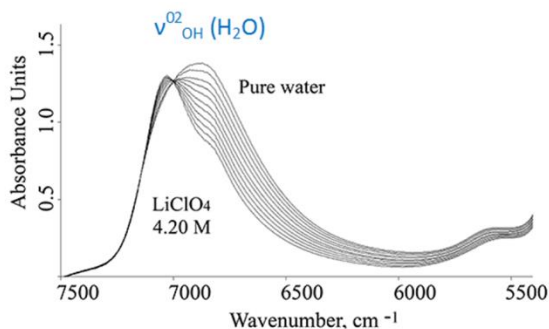


Рис. 2. БИК спектры воды и водных растворов перхлората лития. Концентрационный шаг 0.42 М.

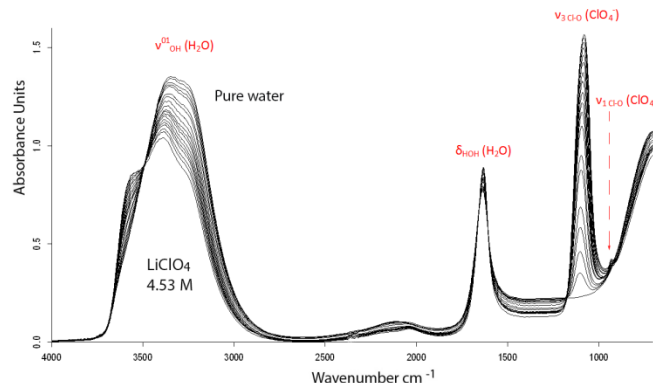


Рис. 3. Спектры НПВО воды и водных растворов перхлората лития. Концентрационный шаг 0.23 М.

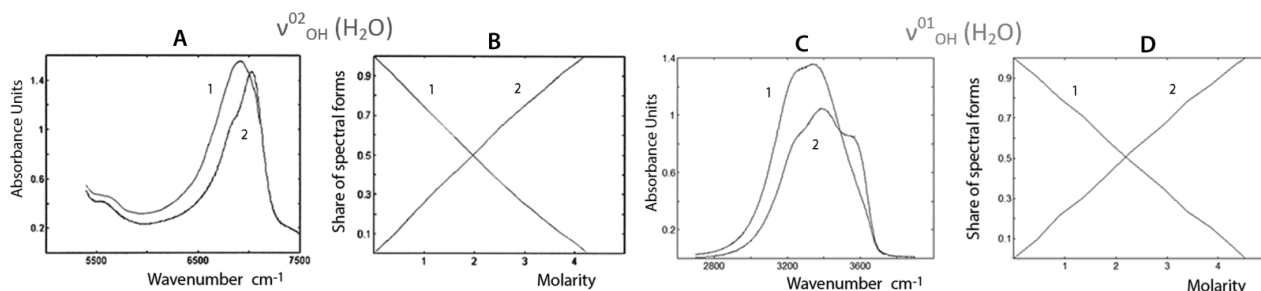


Рис.4. Спектры форм воды (А, С), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (В, D) в растворах перхлората лития в областях валентных ОН колебаний воды: обертона ($v_{\text{OH}}^2 \text{H}_2\text{O}$) и основного тона ($v_{\text{OH}}^1 \text{H}_2\text{O}$).

Тетраэдрический ион ClO_4^- проявляется в ИК области полосой валентного антисимметричного (ν_3) колебания Cl-O (рис. 3). С ростом концентрации соли в растворе происходит увеличение поглощения полосы ν_3 , ее уширение и сдвиг положения максимума в низкочастотную область. С определенной концентрации появляется запрещенная в поглощении для правильного тетраэдра (Td) полоса ν_1 (Cl-O) с максимумом $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$. Причиной возникновения полосы ν_1 (Cl-O) в водных растворах перхлоратов является искажение структуры тетраэдра ClO_4^- . При понижении симметрии иона ClO_4^- наблюдается не только проявление полосы симметричных валентных колебаний Cl-O, но и расщепление полосы антисимметричных колебаний на составляющие. Искажение структуры до C_{3v} , приводит к расщеплению ν_3 (Cl-O) на две составляющие, до C_{2v} – на три. По данным моделирования контура полосы ν_3 получено, что в разбавленных растворах контур описывается одной компонентой, в концентрированных – двумя. Методом вторых производных получен аналогичный результат. НПВО спектры в области $1250\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ проанализированы методами PCA и MCR-ALS (рис. 5). Получены три спектральные формы: чистой воды и две – ClO_4^- иона. Доля одной формы ClO_4^- с ростом концентрации сначала увеличивается, затем уменьшается (Td), доля другой – увеличивается (C_{3v}) (рис. 5).

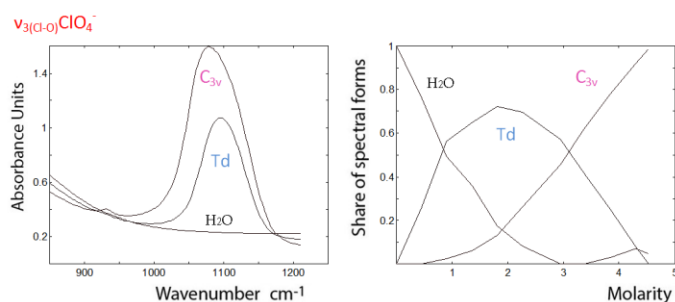


Рис. 5. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората лития в НПВО спектрах в областях валентных антисимметричных и симметричных колебаний Cl-O иона ClO_4^- .

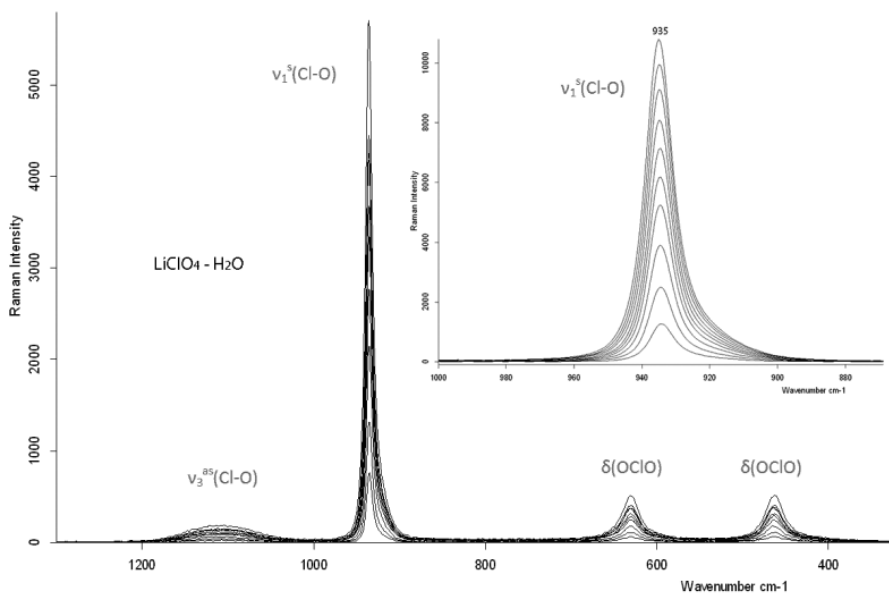


Рис. 6. КР спектры водных растворов перхлората лития. Концентрационный шаг 0.45 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 4.5 М.

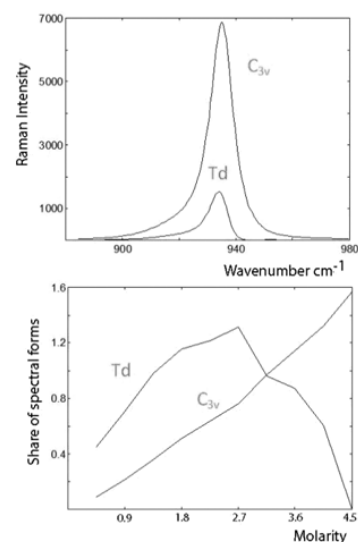


Рис. 7. Спектры форм (сверху), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (снизу) в растворах перхлората лития в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона ClO_4^- в КР спектре.

Данные хемометрического анализа КР спектров (рис. 6) подтверждают две формы ClO_4^- иона (рис. 7). В разбавленных растворах ион ClO_4^- существует в виде правильного тетраэдра, окруженного молекулами воды (рис. 8). По мере увеличения концентрации симметрия его искажается до C_{3v} (рис. 9). В кристаллическом $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по данным рентгеноструктурного анализа ион ClO_4^- имеет симметрию C_{3v} . Таким образом, с ростом концентрации в водном растворе LiClO_4 наблюдается «свободный» ион ClO_4^- и ион ClO_4^- в СГ на основе $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

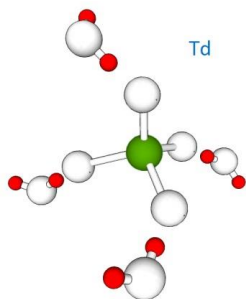


Рис. 8. Ион ClO_4^- окруженный молекулами воды. Симметрия – Td .

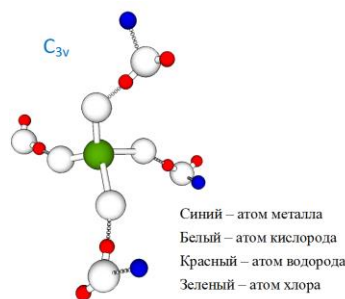


Рис. 9. Ион ClO_4^- в сиботактической группе на основе тригидрата перхлората лития. Симметрия – C_{3v} .

Из приведенных данных по формам воды и иона ClO_4^- следует, что в разбавленном растворе доминирует структура чистой воды, акватированные ионы Li^+ , «свободные» ионы

ClO_4^- . С ростом концентрации, согласно феноменологической модели строения водных растворов, в системе образуются и накапливаются ассоциаты, состоящие из ионов Li^+ , ClO_4^- и молекул воды (СГ на основе $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Если в системе $\text{LiClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в постэвтектической области раствор является структурнооднородным, то в системе $\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ после эвтектики наблюдается последовательный переход СГ на основе $\text{NaClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в СГ на основе $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, т.е. раствор структурно микронеоднороден.

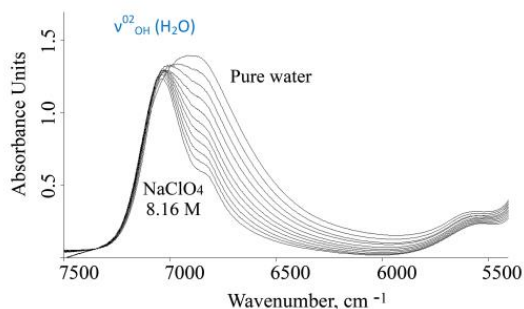


Рис. 10. БИК спектры воды и водных растворов перхлората натрия. Концентрационный шаг 0.82 М.

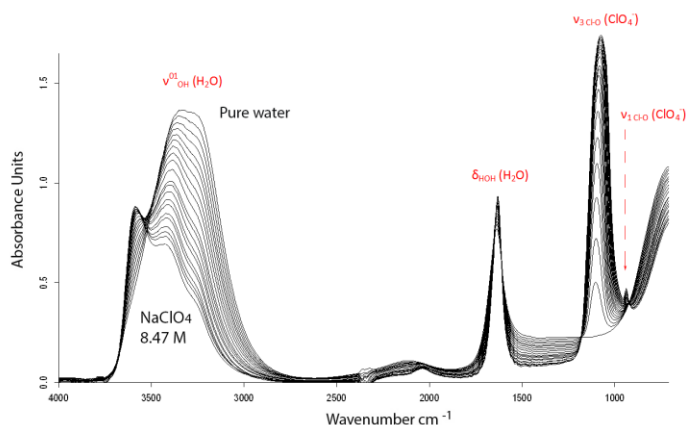


Рис. 11. Спектры НПВО воды и водных растворов перхлората натрия. Концентрационный шаг 0.42 М.

Результаты деконволюции матрицы экспериментальных данных (рис. 10, 11) представлены на рис. 12. Из них следует, что линия 1 относится к спектральной форме, наиболее скоррелированной со спектром чистой воды, доля этой формы уменьшается с ростом концентрации. Линия 3 относится к спектральной форме наиболее скоррелированной со спектром самого концентрированного раствора в серии, доля этой формы растет вплоть до насыщения. Линия 2 относится к промежуточной форме воды, ее доля сначала увеличивается, затем уменьшается.

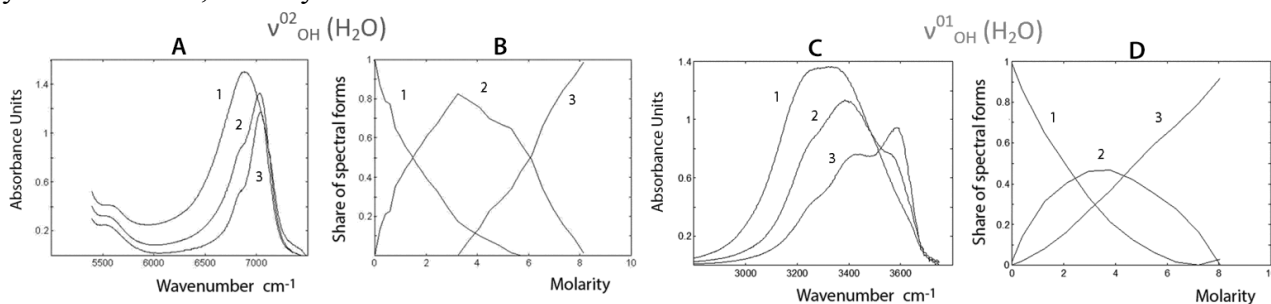


Рис. 12. Спектры форм воды (А, С), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (В, D) в растворах перхлората натрия в областях валентных колебаний воды: обертона ($v^{02}_{\text{OH}} \text{H}_2\text{O}$) и основного тона ($v^{01}_{\text{OH}} \text{H}_2\text{O}$).

Из данных криоскопии и рентгеноструктурного анализа можно заключить, что в разбавленном растворе и области доминирования дигидратной структуры катион натрия окружен шестью молекулами воды. В области доминирования моногидрата ион Na^+ окружен двумя молекулами воды и четырьмя ионами ClO_4^- . Таким образом, в растворе присутствуют чистая вода, вода в акваионе и в СГ на основе $\text{NaClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также вода в СГ на основе $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Появление третьей спектральной формы воды обусловлено изменением качественного состава окружения иона Na^+ и, как следствие, различным состоянием молекул воды в разных СГ.

По данным моделирования контура полосы ν_3 для ClO_4^- иона получено, что в разбавленных растворах ν_3 не расщепляется; с ростом концентрации расщепляется на две составляющие; в концентрированных растворах – на три. Методом вторых производных получен аналогичный результат. Хемометрический анализ НПВО спектров дал четыре спектральные формы, одна из которых – чистая вода, три других – формы ClO_4^- иона, сменяющие друг друга по мере увеличения концентрации раствора (рис. 13). В разбавленных растворах ион ClO_4^- существует в виде правильного тетраэдра (рис. 8). С ростом концентрации накапливаются ионы ClO_4^- с C_{3v} симметрией (рис. 14), доля которых сначала увеличивается, затем уменьшается. В насыщенном растворе накапливаются ионы ClO_4^- с C_{2v} симметрией (рис. 15).

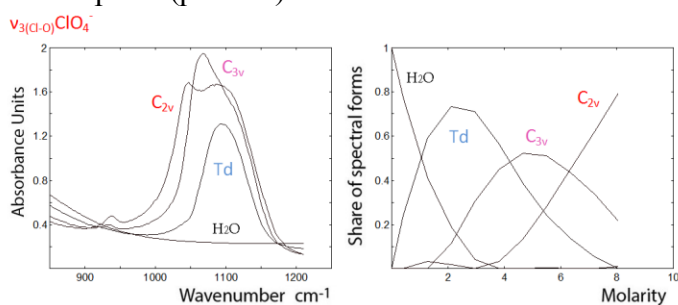


Рис. 13. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората натрия в НПВО спектрах в областях валентных антисимметричных и симметричных колебаний Cl-O иона ClO_4^- .

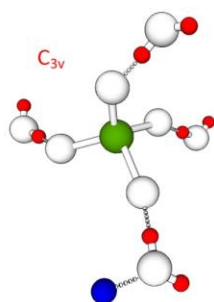


Рис. 14. Ион ClO_4^- в сиботактической группе на основе дигидрата перхлората натрия. Симметрия – C_{3v} .

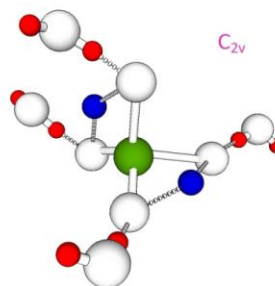


Рис. 15. Ион ClO_4^- в сиботактической группе на основе моногидрата перхлората натрия. Симметрия – C_{2v} .

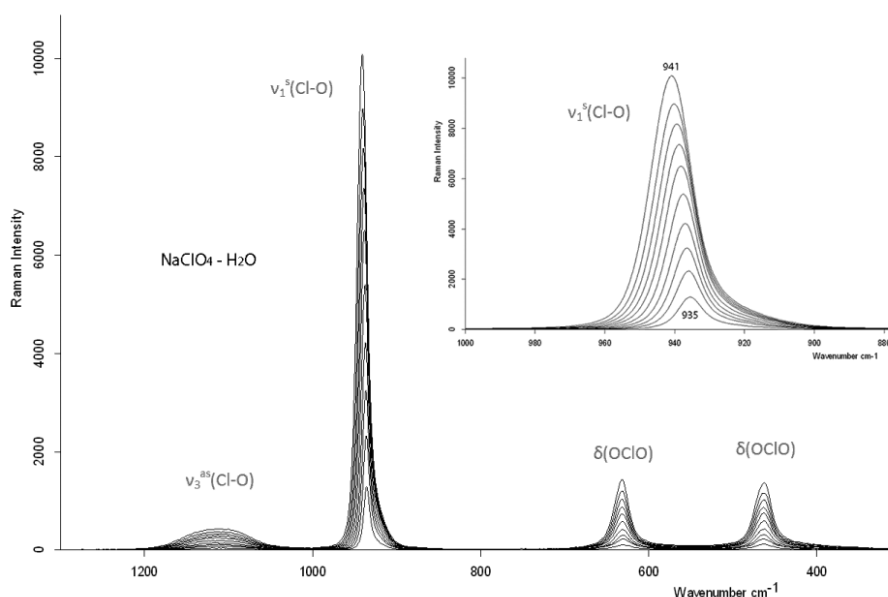


Рис. 16. КР спектры водных растворов перхлората натрия. Концентрационный шаг 0.85 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 8.47 М.

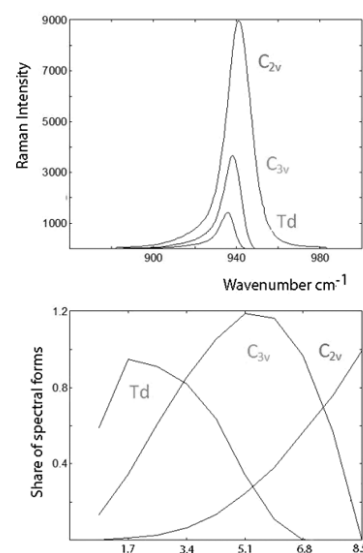


Рис. 17. Спектры форм (сверху), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (снизу) в растворах перхлората натрия в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона ClO_4^- в КР спектре.

Результаты обработки КР спектров (рис. 16, 17) согласуются с полученными данными (рис. 12–15) и подтверждают, что в системе существуют три формы иона ClO_4^- : «свободный», в составе СГ на основе дигидрата, в составе СГ на основе моногидрата перхлората натрия.

3.3. Системы $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, где M : Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd

На политерме растворимости перхлората кальция существуют три ветви кристаллизации: воды, гексагидрата и тетрагидрата перхлората кальция. Хемометрический анализ экспериментальных спектральных данных (рис. 18, 19) дает три спектральные формы воды (рис. 20), представленные в растворе чистой водой, водой в акваионе и в СГ на основе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также водой в СГ на основе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

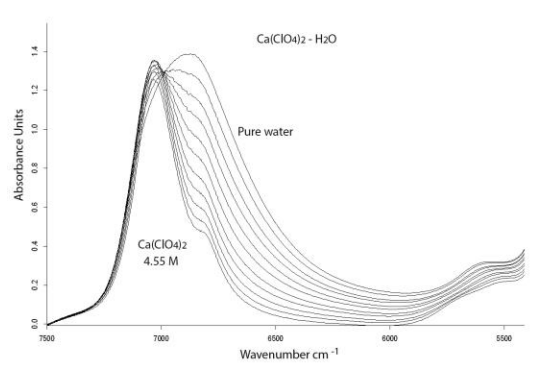


Рис. 18. БИК спектры воды и водных растворов перхлората кальция. Концентрационный шаг 0.45 М.

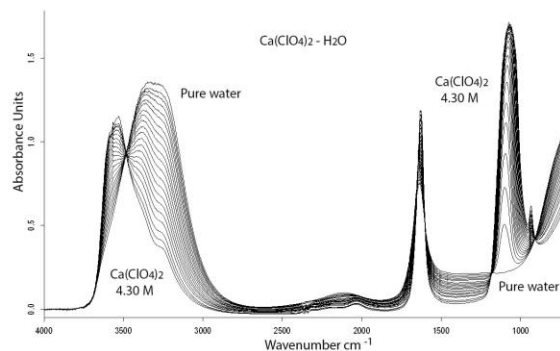


Рис. 19. Спектры НПВО воды и водных растворов перхлората кальция. Концентрационный шаг 0.21 М.

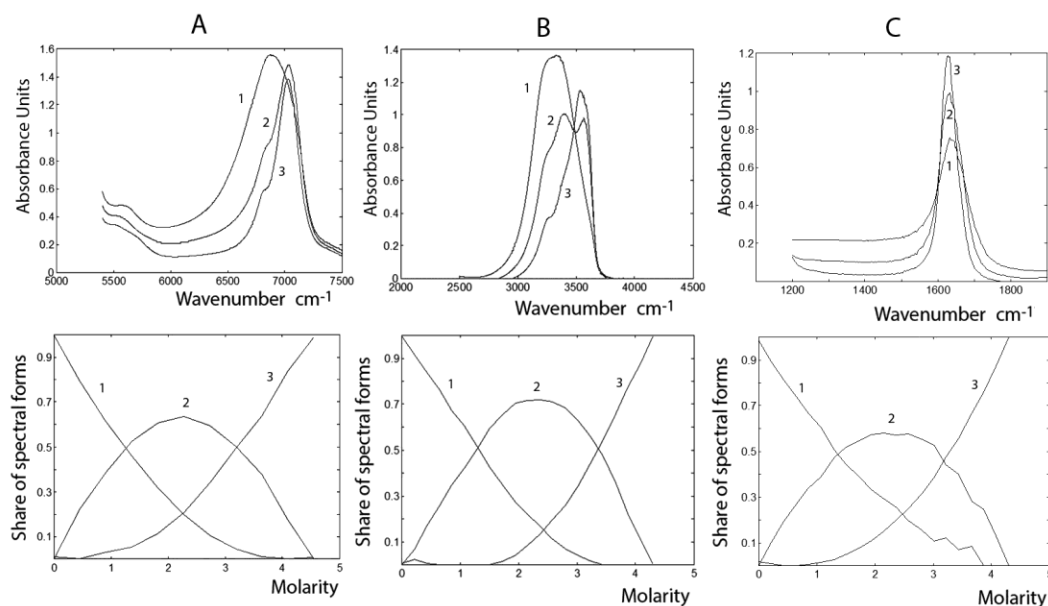


Рис. 20. Спектры форм воды (сверху), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (снизу) в растворах перхлората кальция в областях валентных колебаний воды: обертона (А) и основного тона (В), деформационных колебаний воды в области основного тона (С).

Структура $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не установлена, однако, мы допускаем, что в указанной области концентраций раствора, воды достаточно для того, чтобы ион кальция в первой гидратной оболочке был окружен исключительно молекулами воды. Структура $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определена. Оказалось, что ион Ca^{2+} окружен четырьмя молекулами воды и четырьмя ионами ClO_4^- . Таким образом, появление третьей спектральной формы воды, как и

в системе перхлората натрия, обусловлено изменением качественного состава окружения ионов Ca^{2+} .

Суммируя результаты по анализу НПВО и КР спектров в области собственных колебаний ClO_4^- , получено, что в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ присутствуют три формы ClO_4^- иона: с тетраэдрической симметрией (T_d); с C_{3v} симметрией в СГ на основе гексагидрата; с C_{2v} симметрией в СГ на основе тетрагидрата (рис. 21-25).

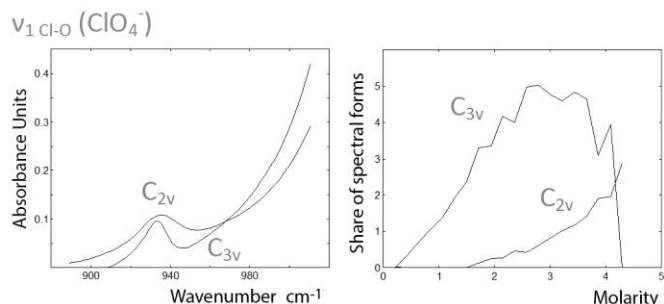


Рис. 21. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората кальция в НПВО спектрах в областях валентных полностью симметричных колебаний Cl-O иона ClO_4^- .

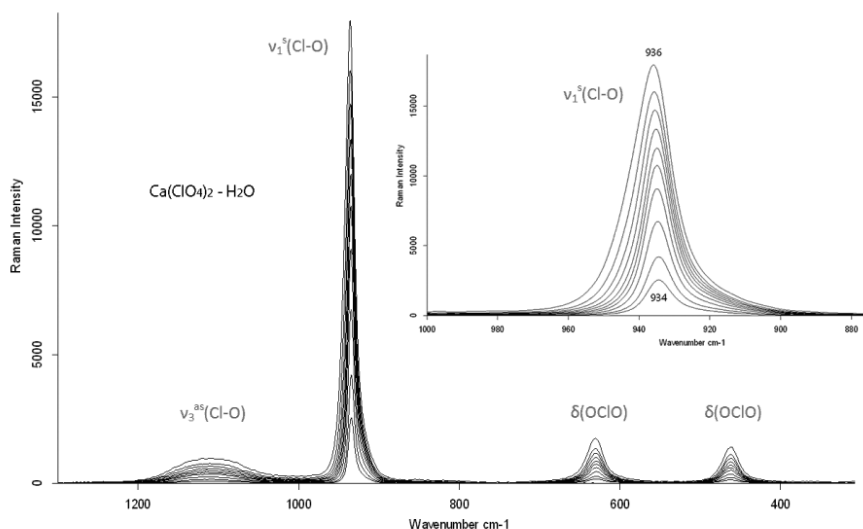


Рис. 22. КР спектры водных растворов перхлората кальция. Концентрационный шаг 0.43 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 4.30 М.

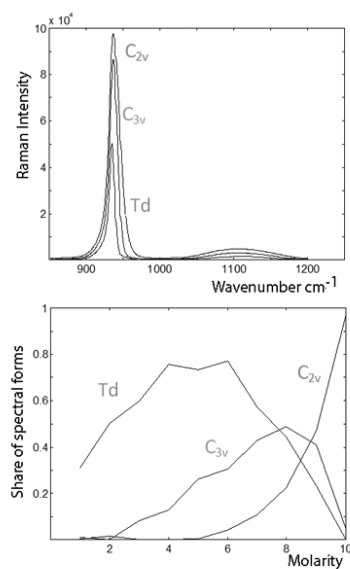


Рис. 23. Спектры форм (сверху), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (снизу) в растворах перхлората кальция в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона ClO_4^- в КР спектре.

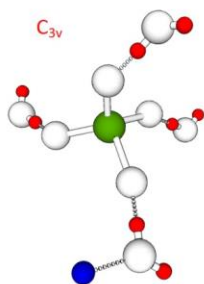


Рис. 24. Ион ClO_4^- в симботактической группе на основе гексагидрата перхлората кальция. Симметрия – C_{3v} .

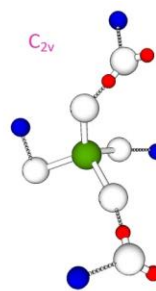


Рис. 25. Ион ClO_4^- в симботактической группе на основе тетрагидрата перхлората кальция. Симметрия – C_{2v} .

Результаты структурных изменений, полученные для системы $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при изменении концентрации электролита, идентичны для систем сходного типа ($\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$).

Для водных растворов перхлоратов магния, цинка и кадмия наблюдаются три спектральные формы воды (рис. 26). Политермы растворимости этих солей имеют три ветви кристаллизации, со слабо выраженной областью перетектики. Поскольку известны многоводные кристаллогидраты $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что водные системы перхлоратов магния, цинка и кадмия характеризуются скрытым максимумом.

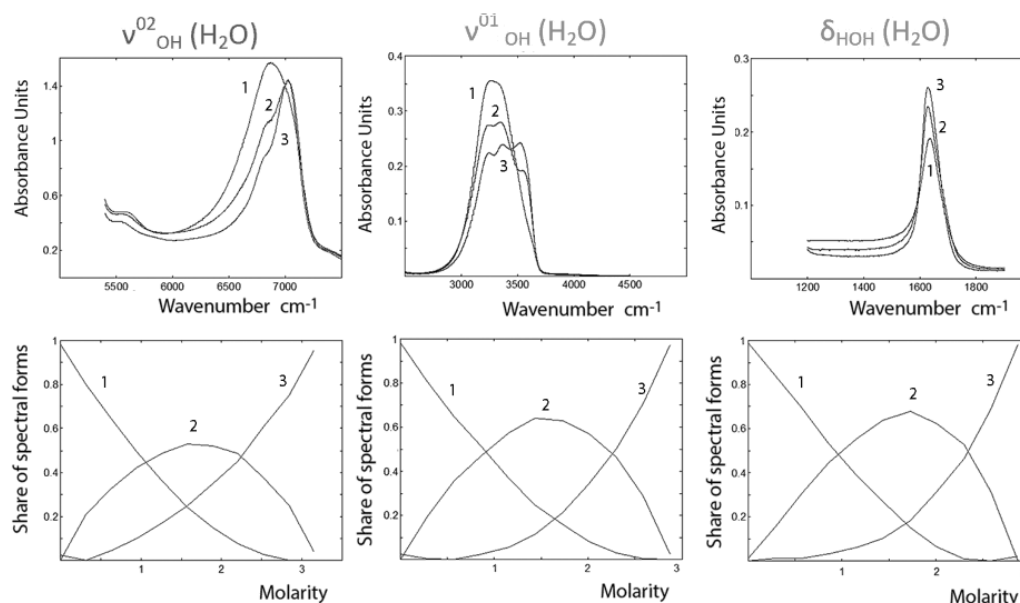


Рис. 26. Спектры форм (сверху), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (снизу) в растворах перхлората магния в областях валентных колебаний воды: обертона ($\nu_{\text{OH}}^{02} \text{H}_2\text{O}$) и основного тона ($\nu_{\text{OH}}^{01} \text{H}_2\text{O}$), деформационных колебаний воды в области основного тона ($\delta_{\text{HOH}} \text{H}_2\text{O}$).

Выявленные формы воды представлены чистой водой, водой в СГ на основе многоводного кристаллогидрата, а также водой в СГ на основе гексагидрата перхлората соответствующего металла (Mg , Zn , Cd). Ион ClO_4^- в области доминирования первой формы воды имеет симметрию правильного Td (рис. 8); в областях доминирования второй и третьей форм воды этот параметр искажается до симметрии C_{3v} (рис. 9). Таким образом, симметрия ClO_4^- при переходе раствора от доминирования одной СГ к другой с ростом концентрации не изменяется. Это объясняется тем, что в первой гидратной оболочке катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , независимо от концентрации раствора, сохраняются 6 молекул воды и ион ClO_4^- , не образуя контактных ионных пар с катионами, находится во второй гидратной оболочке катиона.

Основное различие между состоянием водных растворов перхлоратов кальция, стронция, бария и магния, цинка, кадмия заключается в отсутствии у трех последних внутрисферного комплексообразования. Это обусловлено более высокой энтальпией гидратации катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , по сравнению с энтальпией гидратации катионов щелочноземельных металлов.

3.4. Системы $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$, где M : Al , Ga , In , Sc , Y , La

Впервые получены политермы растворимости перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана (рис. 27), особенностями которых являются области стеклования и наличие максимумов в постэвтектической области, свидетельствующих о существовании неустойчивых многоводных кристаллогидратов.

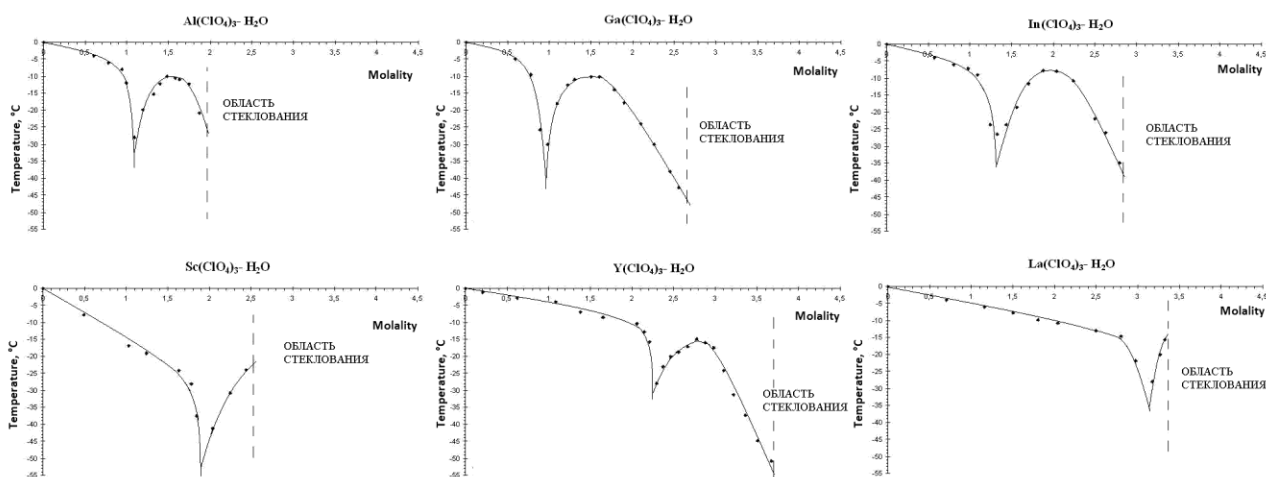


Рис. 27. Политермы растворимости перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана.

Найденные эвтектические составы соответствуют инверсионным концентрациям, полученным из зависимостей относительной динамической вязкости растворов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана от температуры.

Обнаруживается сходство общего вида политерм растворимости изученных перхлоратов металлов III группы и растворов кислот (в т.ч. HClO_4) в постэвтектической области концентраций. Политермы многих неорганических кислот имеют несколько максимумов в постэвтектической области при отрицательных температурах. Отсюда можно полагать, что изученные концентрированные растворы перхлоратов ведут себя как аквакислоты по Вернеру.

Спектры водных растворов перхлоратов металлов III группы в областях обертона ν_{OH}^{02} показаны на рис. 28; спектры основного тона валентных колебаний ν_{OH}^{01} и деформационных колебаний молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ – на рис. 29. Водные растворы гидролизуются. В спектрах водных растворов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия наблюдаются полосы поглощения, которые относят к полосам собственных колебаний иона H_3O^+ (полносимметричные валентные OH колебания - 2500 cm^{-1} , антисимметричные валентные OH колебания - 2700 cm^{-1} , деформационные колебания, наиболее выражены в растворе перхлората алюминия - 1500 cm^{-1}).

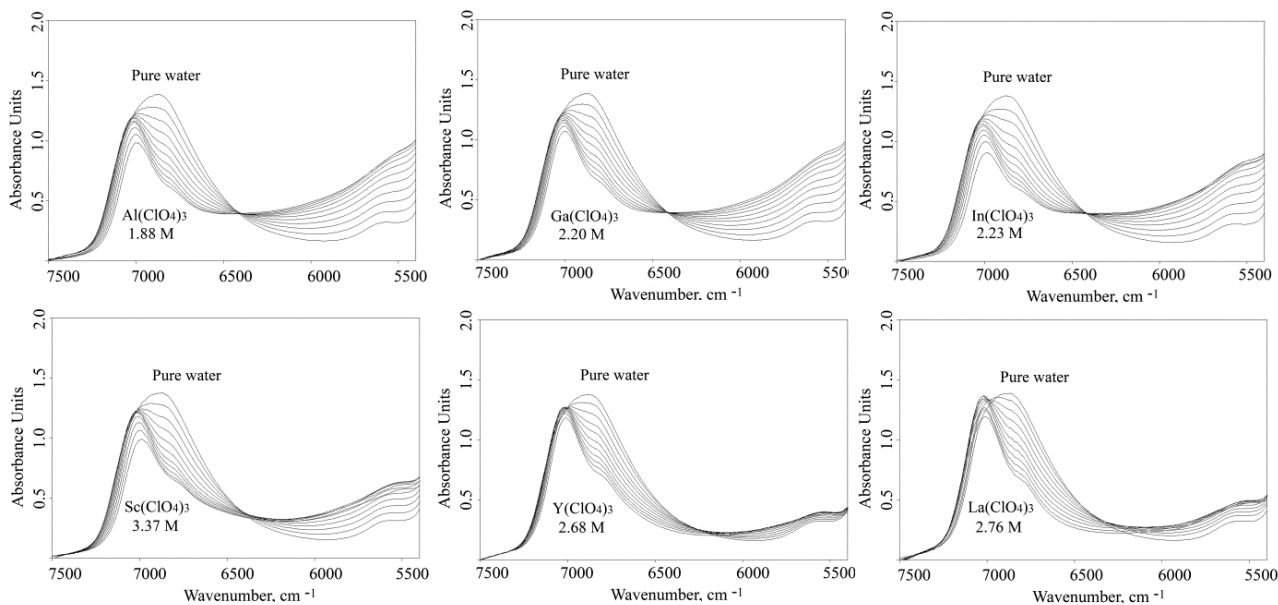


Рис. 28. БИК спектры воды и водных растворов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана.

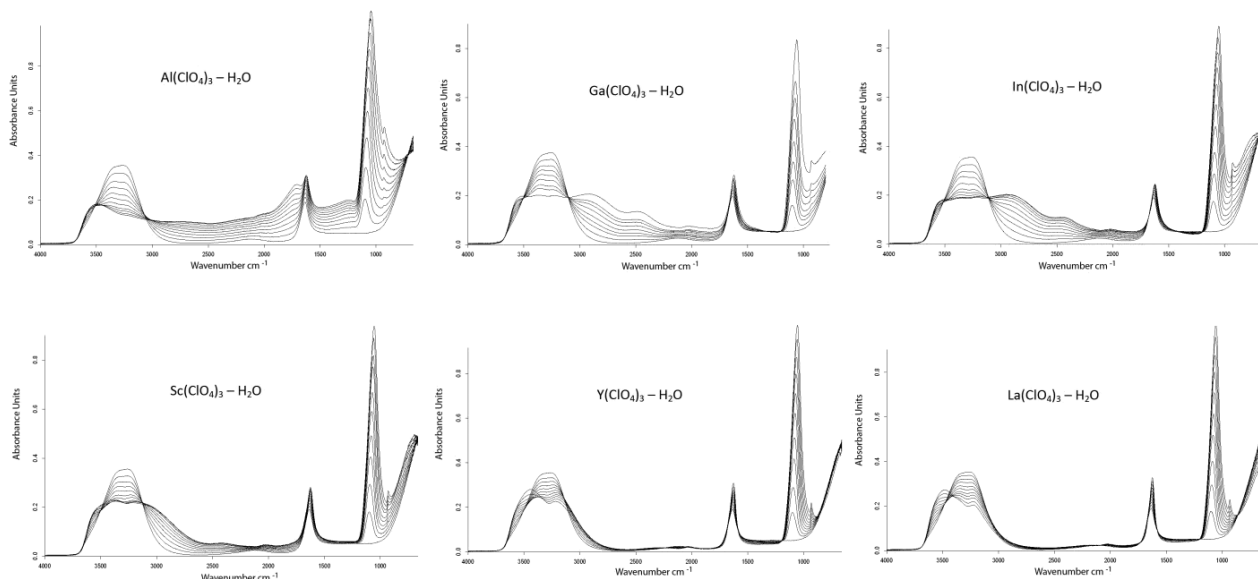


Рис. 29. Спектры НПВО воды и водных растворов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана.

Результаты хемометрического анализа спектральных данных водных растворов перхлоратов металлов III группы дополнительной подгруппы (Sc, Y, La) показали наличие трех спектральных форм воды в системе (чистая вода, вода в СГ на основе многоводного кристаллогидрата и вода в СГ на основе менее водного кристаллогидрата) (рис. 30).

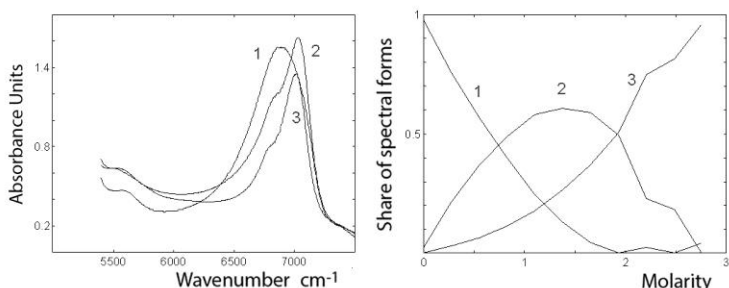


Рис. 30. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората лантана в области первого обертона валентных колебаний воды.

Для стехиометрических водных растворов перхлоратов металлов III группы главной подгруппы (Al, Ga, In) хемометрический анализ спектральных данных показал наличие двух спектральных форм воды (рис. 31). Это обусловлено сильным гидролизом катионов Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , из-за которого в растворах перхлоратов вплоть до насыщения имеет место суперпозиция всех возможных гидросоединений, включающих аквакомплексированный катион. Поэтому из насыщенных растворов указанных перхлоратов стехиометрического состава не следует ожидать кристаллизации $M(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и как следствие, существования СГ на их основе.

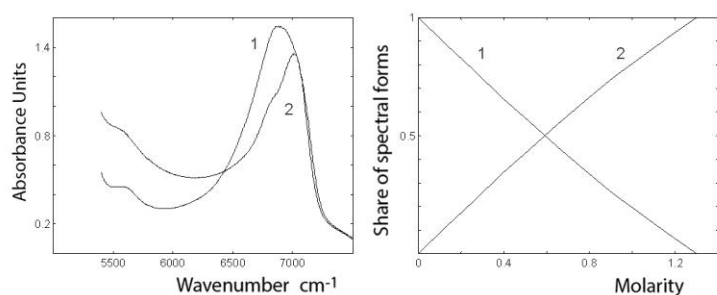


Рис. 31. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в стехиометрических растворах перхлората алюминия в области первого обертона валентных колебаний воды.

Хемометрический анализ спектральных данных для подкисленных растворов перхлоратов алюминия, галлия и индия дает три спектральные формы, как в системах дополнительной подгруппы III группы (рис. 32).

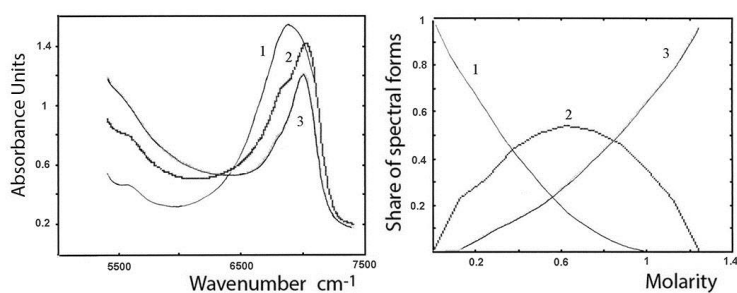


Рис. 32. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в подкисленных хлорной кислотой растворах перхлората алюминия в области первого обертона валентных колебаний воды.

Наличие трех спектральных форм воды в подкисленном растворе по сравнению с двумя формами у стехиометрического раствора объясняется тем, что добавленная хлорная кислота подавляет гидролиз, разрушая при этом ассоциаты (полимерные образования, возникшие в результате гидролиза).

Данные о состоянии иона ClO_4^- в водных растворах перхлоратов металлов III группы ПС получены в результате обработки НПВО и КР спектров водных растворов в областях проявления полос собственных колебаний ClO_4^- иона. Они показаны на примере системы $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 33, 34). Установлено, что в растворах с увеличением концентрации появляются и превращаются друг в друга три формы ClO_4^- иона (рис. 8, 33–36): «свободный» Td; C_{3v} в СГ на основе многоводного гидрата; C_{2v} в СГ на основе девятигидрата.

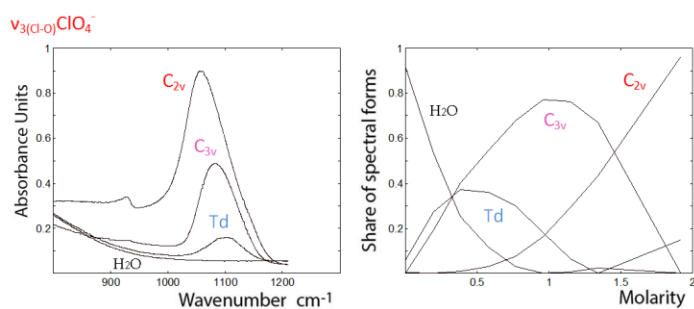


Рис. 33. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората галлия в НПВО спектрах в областях валентных антисимметричных и симметричных колебаний Cl-O иона ClO_4^- .

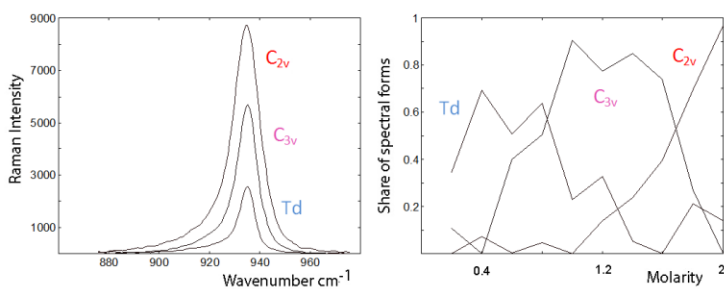


Рис. 34. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората галлия в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона ClO_4^- в КР спектре.

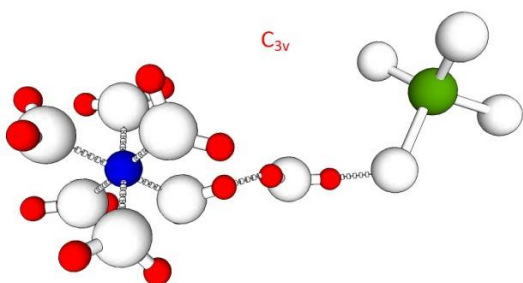


Рис. 35. Ион ClO_4^- в сиботактической группе на основе многоводного гидрата перхлората галлия. Симметрия – C_{3v} .

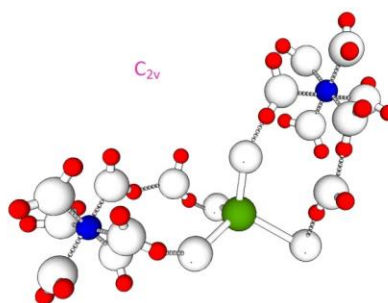


Рис. 36. Ион ClO_4^- в сиботактической группе на основе девятиводного гидрата перхлората галлия. Симметрия – C_{2v} .

Роль иона ClO_4^- при формировании структуры водных растворов перхлоратов катионов III группы главной и дополнительной подгрупп различна. Состояние ClO_4^- зависит от природы катиона и концентрации раствора. В концентрированных подкисленных растворах перхлоратов металлов алюминия, галлия, индия, скандия, где вода теряет функцию растворителя, ион ClO_4^- проявляет несвойственную ему в разбавленных растворах протонакцепторную способность. Эта нехарактерная для ClO_4^- особенность образовывать водородные связи подтверждается рентгеноструктурными данными девятиводных кристаллогидратов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия. В указанных кристаллогидратах ион ClO_4^- связан с молекулами воды четырьмя водородными связями, две из которых – это связи с молекулами воды из второй гидратной оболочки катиона, а две другие – с молекулами воды из первой гидратной оболочки.

3.5. Влияние природы катиона и аниона соли на структуру воды по данным БИК спектров водных растворов электролитов

Для обобщения результатов проведен анализ объединенной матрицы экспериментальных данных БИК спектров водных растворов перхлоратов I-III групп ПС методом PCA. На рис. 37 представлена диаграмма в координатах первой и второй главных компонент. Каждой точке на диаграмме соответствует спектр одного из исследованных растворов перхлоратов. Объекты исследования группируются в кластеры, что отражает сходство или различие между ними.

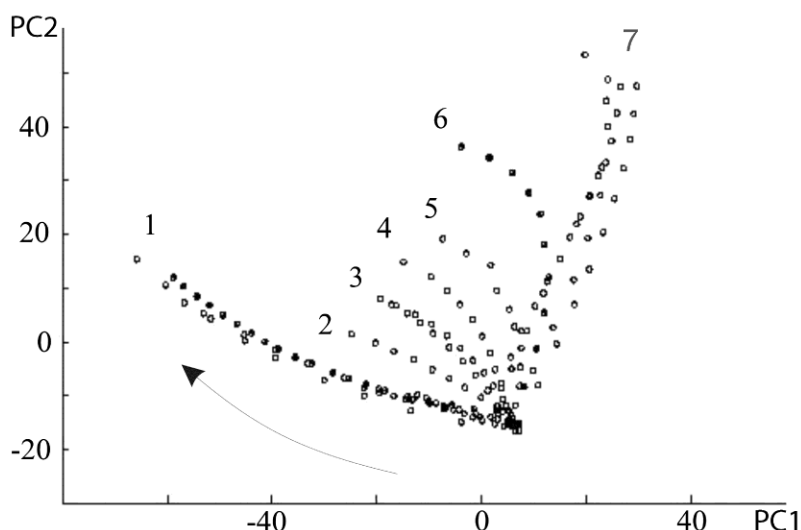


Рис. 37. Диаграмма метода PCA в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент. Стрелка указывает на увеличение концентрации соли в растворе вплоть до насыщенного раствора.

В первом кластере на рис. 37 находятся БИК спектры растворов перхлоратов лития, натрия, кальция, стронция и бария, во втором – магния, в третьем – цинка и кадмия, в четвертом – лантана, в пятом – иттрия, в шестом – скандия, в седьмом – алюминия, галлия, индия. Установлено соответствие между указанными кластерами и такими характеристиками катионов, как поляризирующая сила и энтальпия гидратации. Полученная корреляция свидетельствует об отражении особенностей электронного строения катионов в БИК спектрах растворов солей.

Установлена зависимость между поляризирующей силой катиона и величиной эвтектической концентрации. Катионы с высоким значением поляризирующей силы обеспечивают большее разрушение собственной структуры воды и рост числа молекул воды, вовлекаемых из раствора в сферу влияния катиона. В свете этого, интервал концентраций растворов, где доминирует собственная структура воды и при охлаждении раствора кристаллизуется лед, уменьшается, а значит, уменьшается величина эвтектической концентрации, т.е. уменьшается область концентрации, где растворителем является вода. Таким образом, в растворах перхлоратов металлов эвтектическая концентрация определяется

природой катиона. Можно предположить, что смена доминирующей структуры раствора в эвтектической области отражает изменение состояния катиона в растворе от акватированного к состоянию в СГ в качестве центрального звена новых структурных единиц.

Диаграммы подобные показанной на рис. 37, получены также для солей лития и натрия с различными анионами (рис. 38, 39).

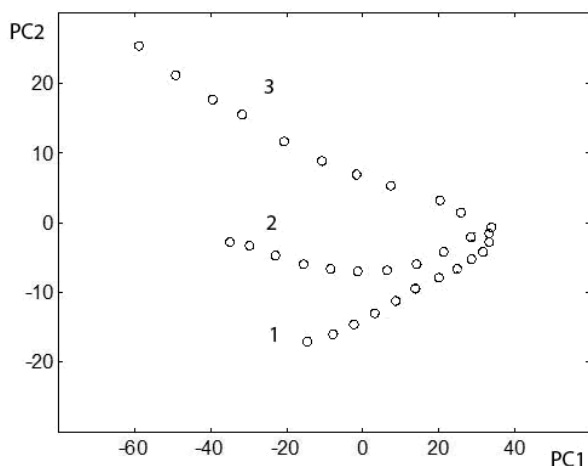


Рис. 38. Диаграмма PCA для матриц спектральных данных водных растворов солей лития в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент.

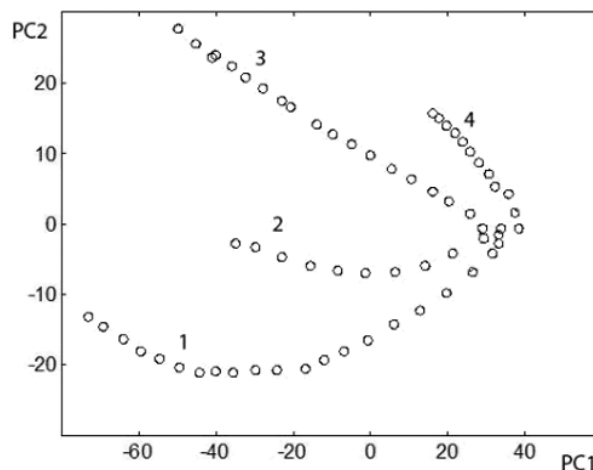


Рис. 39. Диаграмма PCA для матриц спектральных данных водных растворов солей натрия в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент.

Объекты группируются в кластеры по типу взаимодействия анион-вода. В первый кластер попадают перхлораты лития и натрия, во второй – нитраты лития и натрия, в третий – хлориды лития, натрия, в четвертый – сульфат натрия. Таким образом, кластеры водных растворов исследуемых солей расположены в последовательности ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Эти результаты соответствуют выводам О. Кристиансона (1989), определившего положение максимумов полос поглощения ν_{OD} валентных колебаний воды (HDO) в исследуемых растворах солей и показавшего, что взаимодействие между анионом и координированными молекулами воды усиливается в ряду: $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$. Обнаружено также, что результаты, полученные методом PCA, коррелируют с величиной энтальпии гидратации анионов – относительной мерой прочности связывания воды анионами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан новый подход к исследованию строения концентрированных водных растворов. Впервые для изучения строения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп ПС применен метод хемометрического анализа спектральных данных. Результаты (число, спектры и концентрационные профили форм воды и ClO_4^- иона) интерпретированы с позиций феноменологической модели строения водных растворов электролитов. Достоверность выводов, полученных на основании такого подхода, подтверждена согласованностью результатов различных спектральных методов (БИК, НПВО, КР) в областях проявления валентных и деформационных колебаний воды и ClO_4^- иона.

2. Установлена связь между фазовыми диаграммами и спектральными данными, обработанными хемометрическим анализом: количество ветвей кристаллизации на политерме растворимости соответствует числу спектральных форм воды в системе.

3. Определены структуры $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Показано, что межмолекулярные водородные связи, характеризующиеся набором расстояний $r_{\text{O} \cdots \text{O}}$ в твердом кристаллогидрате, существуют в его насыщенном растворе. Сиботактические группы в насыщенных растворах являются зародышами кристаллической структуры соответствующего кристаллогидрата.

4. Обнаружена дифференциация БИК спектров водных растворов исследуемых перхлоратов по характеру взаимодействия катион-вода в аквакомплексе. Различия физико-химических характеристик раствора (эвтектическая концентрация) и катионов (энтальпия гидратации, радиус, поляризирующая сила) находят отражение в положении кластеров на диаграмме РСА.

5. Предложен общий взгляд на строение раствора. В разбавленных растворах (доэвтектических) доминирует структура чистой воды, акватированные катионы и «свободные» ионы ClO_4^- . С ростом концентрации в системе образуются и накапливаются ассоциаты (сиботактические группы), состоящие из катионов, ионов ClO_4^- и молекул воды. При наличии на политерме растворимости после эвтектической концентрации более чем одной ветви кристаллизации, в растворах реализуется структурная микронеоднородность, сопровождающаяся взаимопревращением сиботактических групп с ростом концентрации.

6. Получены политермы растворимости перхлоратов металлов III группы ПС. Определены зависимости эвтектических концентраций, составов многоводных кристаллогидратов, областей стеклования от природы катиона соли. Данные криоскопического, спектроскопического и хемотриметрического анализов подтверждают, что особенности гидролитических процессов в растворах отражаются на строении растворов и приводят к потере концентрационной селективности в концентрированных растворах.

7. Анализ эволюции состояния ClO_4^- иона во всем концентрационном интервале растворов перхлоратов показывает, что являясь в разбавленном растворе структуроразрушающим, в постэвтектической области ClO_4^- ион участвует в формировании сиботактических групп, проявляет несвойственную ему протонакцепторную способность, т.е. становится структурообразующим. Установлено, что при электростатическом взаимодействии катион – вода (Na , Ca , Sr , Ba) сначала образуются сиботактические группы на основе сольватноразделенных ионных пар, затем сиботактические группы, включающие как сольватноразделенные, так и контактные ионные пары. Исключением является ион лития, не образующий контактных ионных пар. В случае слабо ковалентного или ковалентного взаимодействия катион – вода (Mg , Zn , Cd , Al , Ga , In , Sc , Y , La) из-за высокой энтальпии гидратации соответствующих катионов в растворах перхлоратов образуются сиботактические группы с фрагментами исключительно сольватноразделенных ионных пар.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В РАБОТАХ:

Статьи:

1. О.Н. Пестова, А.Г. Давидьян, Л.А. Мюнд, М.К. Хрипун // Растворимость перхлоратов алюминия, галлия, индия в воде. Журнал общей химии. 81(8), 1237-1241 (2011).
2. А. Г. Давидьян, О. Н. Пестова, Г. Л. Старова, В. В. Гуржий, Л. А. Мюнд, М. К. Хрипун // Рентгеноструктурное исследование изоморфных девятиводных кристаллогидратов перхлоратов алюминия, галлия, скандия. Журнал общей химии. 82(4), 533-536 (2012).
3. А. Г. Давидьян, А. Г. Кудрев, Л. А. Мюнд, М. К. Хрипун // Строение водных растворов перхлоратов металлов III группы по данным БИК-спектроскопии. Журнал общей химии. 83(3), 359-367 (2013).
4. Anna G. Davidian, Andrey G. Kudrev, Lyubov A. Myund and Maria K. Khripun // Near infrared spectral studies of aqueous solutions of metal perchlorates in groups I A, II A, II B, III A and III B of the Periodic Table. J. Near Infrared Spectrosc. 22, 27–34 (2014).

5. Anna G. Davidian, Andrei G. Kudrev, Lyubov A. Myund and Maria K. Khripun // Detection of hydrate forms of lithium and sodium perchlorates in aqueous solutions using near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* 22, 121–128 (2014).
6. А. Г. Давидьян, А. Г. Кудрев, Л. А. Мюнд, О. С. Хлынова, М. К. Хрипун // Структура водных растворов электролитов по данным ИК спектроскопии в ближней области и методов хемометрического анализа спектральных данных. *Журнал общей химии.* 84(10), 1596-1606 (2014).
7. О. Н. Пестова, А. Г. Давидьян, Л. А. Мюнд, М. К. Хрипун, А. Ю. Ефимов // Политермы растворимости и эвтектические концентрации растворов перхлоратов скандия, иттрия и лантана. *Журнал общей химии.* 84(10), 1618-1623 (2014).

Тезисы докладов:

1. Давидьян А.Г. // Структурные переходы в водных растворах солей металлов III группы ПС Д.И. Менделеева. V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире». Санкт-Петербург. 2011. P.174-175.
2. Давидьян А.Г., Кудрев А.Г., Мюнд Л.А., Хрипун М.К. // Формирование структур нового растворителя в водных растворах перхлоратов III группы ПС по данным ИК и КР спектроскопии. VI конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем". Иваново. 2011. С.40-41.
3. Давидьян А.Г., Кудрев А.Г., Мюнд Л.А., Хрипун М.К. // Хемометрическая интерпретация БИК-спектров водных растворов перхлоратов лития и натрия. VI конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем". Иваново. 2011. С.41.
4. Davidian Anna // Hydrated forms of lithium and sodium perchlorate in aqueous solutions by IR spectroscopy. International student conference "Science and Progress".DAAD. St. Petersburg. 2011. P.23.
5. Davidian Anna // Structural Transformations in aqueous solutions of Calcium Perchlorate. International Student Conference "Science and Progress".DAAD. St. Petersburg. 2012. P.12.
6. Maria Khripun, Anna G. Davidian // Phenomenological Model of the Structure of Water Electrolyte Solutions. II Russian-Mexican workshop "Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing". Ensenada. Mexico. 2012. P.8.
7. O.N. Pestova, Anna G. Davidian // Study of Precursors of Solid Phase's Formation in Concentrated Aqueous Solutions. II Russian-Mexican workshop "Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing". Ensenada. Mexico. 2012. P.12.
8. Давидьян А.Г. // Феноменологическая модель строения водных растворов электролитов, хемометрический анализ спектральных данных и периодический закон Д.И. Менделеева. VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием "Менделеев 2012". Санкт-Петербург. 2012. P.173-174.
9. Khlynova O., Davidian A., Kudrev A., Mund L., Khripun M. // Structural Transformations in Aqueous Solution of Lithium, Sodium and Cesium Chlorides. 3rd Russian-Mexican workshop "Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing". St. Petersburg. 2013. P.67.
10. Давидьян А.Г. // Структурная микронеоднородность в водных растворах электролитов. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013». Москва. 2013. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2349.htm
11. L.A. Myund, A.G. Davidian, M.K. Khripun // Structural Transformations in Ca(ClO₄)₂ Aqueous Solutions at Change Salt Concentration. ISSP 16 – International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes. Karlsruhe. Germany. 2014. P.62.