

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

*на правах рукописи*

Давидьян  
Анна Генриковна

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

Диссертация  
На соискание ученой степени кандидата химических наук  
Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

Научный руководитель:  
*Проф., д.х.н. Хрипун М.К.*

Санкт-Петербург  
2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Общая характеристика работы .....	3
Введение .....	11
<b>Глава 1.</b> Литературный обзор .....	13
1.1. Строение водных растворов электролитов .....	13
1.2. Феноменологическая модель строения водных растворов электролитов .....	17
1.3. Исследование водных растворов электролитов методами дифракции рентгеновских лучей и колебательной спектроскопии .....	21
1.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния света .....	28
<b>Глава 2.</b> Экспериментальная часть. Объекты и методы .....	30
2.1 Синтез солей, приготовление и анализ растворов .....	30
2.2. Методы экспериментального исследования и способы обработки полученных данных .....	34
<b>Глава 3.</b> Обсуждение результатов .....	41
3.1. Новый подход к исследованию водных растворов электролитов .....	41
3.2. Системы $MClO_4 - H_2O$ , где M: Li, Na .....	44
3.2.1 Система $LiClO_4 - H_2O$ .....	44
3.2.2 Система $NaClO_4 - H_2O$ .....	57
3.3. Системы $M(ClO_4)_2 - H_2O$ , где M: Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd .....	68
3.4. Системы $M(ClO_4)_3 - H_2O$ , где M: Al, Ga, In, Sc, Y, La .....	98
3.5. Влияние природы катиона и аниона соли на структуру воды по данным БИК спектров водных растворов электролитов .....	121
3.5.1. Проявление природы катиона в БИК спектрах водных растворов электролитов .....	121
3.5.2. Проявление природы аниона в БИК спектрах водных растворов электролитов .....	127
<b>Выводы</b> .....	134
Список сокращений .....	137
Список литературы .....	138
Благодарности.....	153

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Проблема строения водных растворов электролитов является одной из важнейших задач, стоящих перед современной химией. Понимание процессов, происходящих в водных растворах, имеет большое значение в биохимии, медицине, сельском хозяйстве, гидрометаллургии, геохимии.

С развитием учения о растворах электролитов открывается неполнота наших представлений о растворе как наборе акватированных ионов, сольватноразделенных и контактных ионных пар. Изучение новых видов взаимодействия компонентов в растворах в области высоких концентраций, основанное на феноменологической модели строения водных растворов электролитов [1], требуют нового подхода к пониманию строения водных растворов.

**Целью работы** является изучение строения водных растворов перхлоратов металлов I - III групп Периодической системы: 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 системный подход к исследованию строения водных растворов электролитов.
2. Подобрать группу спектральных методов, позволяющих определить координацию  $\text{ClO}_4^-$  иона в растворе.
3. Применить хемометрический анализ к полученным спектральным данным для извлечения скрытой информации в спектрах и ее визуализации.
4. Определить неизвестные до настоящего времени структуры кристаллогидратов перхлоратов металлов, кристаллизующихся из насыщенных растворов при 25 °С.

5. Установить соответствие структур твердой фазы и синдиотактических групп насыщенного раствора.

6. Выявить роль природы катиона в процессах формирования синдиотактических групп в растворах перхлоратов.

### **Научная новизна**

1. Впервые получены политермы растворимости 6 систем (перхлораты металлов III группы ПС).

2. Впервые 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.

3. Впервые в рамках развиваемого подхода целенаправленно применена совокупность спектральных методов (БИК, ИК НРВО, КР) к изучению водных растворов перхлоратов металлов I-III групп ПС в широкой области концентраций для хемометрического анализа спектральных данных.

4. Впервые рассчитаны спектры и концентрационные профили форм воды и ионов  $\text{ClO}_4^-$ , интерпретированные с позиций феноменологической модели строения водных растворов электролитов.

5. Впервые установлена эволюция состояния иона  $\text{ClO}_4^-$  в бинарных водных системах в зависимости от концентрации.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Работа имеет фундаментальную направленность и ориентирована на развитие и 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 перхлоратные соли важным элементом в изучении геологической и водной истории Марса.
5. Содержание и выводы работы вносят вклад в развитие теории растворов и используются в процессе обучения студентов.

### **Объекты исследования**

Основными объектами исследования являются системы  $M(\text{ClO}_4)_n - \text{H}_2\text{O}$ , где  $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ . Системы  $M'X_n - \text{H}_2\text{O}$ ,  $M' = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ga}$ ,  $X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$  являются дополнительными для установления влияния природы аниона на структурные характеристики раствора. Концентрация солей варьировалась от 0,1 моль/л до насыщения.

При изучении разнообразных процессов в водных растворах перхлоратные системы являлись и являются модельными. Это обусловлено рядом особенностей перхлорат-иона. Согласно устоявшемуся, но иногда оспариваемому мнению, анион предоставляет хорошую возможность для более четкого выявления характеристик катионов при их взаимодействии с водой и воздействии на структуру раство-

рителя. К особенностям перхлорат-иона относятся слабые протонакцепторная и электрондонорная способности, отсутствие тенденции к внутрисферному комплексообразованию в разбавленных растворах. Переход в область высоких концентраций растворов может изменить наши представления о кажущейся простоте этого иона. Поэтому весьма актуальным является изучение водных систем перхлоратных солей для выявления особенностей существования катиона,  $\text{ClO}_4^-$  иона и молекул воды в различных концентрационных областях.

Выбор солей металлов I, II и III групп ПС объясняется различным характером взаимодействия их катионов с молекулами воды.

### **Методы исследования**

1. Криоскопия является основой для применения феноменологической модели, демонстрирует эволюцию структуры раствора по мере изменения концентрации на макроуровне.

2. Колебательная спектроскопия (ближняя ИК спектроскопия, спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения в средней ИК-области и спектроскопия комбинационного рассеяния света) описывает состояние частиц в растворе на микроуровне.

3. Хемометрический анализ спектральных данных (Principal Component Analysis и Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Squares) создает общее представление об изменении структуры раствора при варьировании концентрации и природы соли.

4. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов. Информация о структуре твердых фаз, кристаллизующихся из насыщенных растворов необходима в связи с развиваемыми представлениями о структуре концентрированных водных растворов электролитов.

**На защиту выносятся следующие результаты:**

1. Интерпретация результатов применения хемометрического анализа к спектральным данным с позиции феноменологической модели строения водных растворов электролитов.
2. Состав, структура сиботактических групп в растворе и их трансформация по мере изменения концентрации раствора.
3. Положение о появлении новых функций  $\text{ClO}_4^-$  иона при переходе от разбавленных растворов к концентрированным, в зависимости от природы катиона.
4. Дифференциация БИК спектров водных растворов исследуемых перхлоратов по типу связи катион-вода на диаграмме метода главных компонент.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Результаты работы опубликованы в 5 статьях и доложены на 9 конференциях. 2 статьи сданы в печать.

### 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 БИК спектроскопии и методов хемометрического анализа спектральных данных. (*Журнал общей химии*, в печати).

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, лантана. (*Журнал общей химии*, в печати).

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 "Nanoharticles, Nanomaterials and Nanohrocessing". 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](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2349.htm)

11. L.A. Myund, A.G. Davidian, M.K. Khripun // Structural Transformations in  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  Aqueous Solutions at Change Salt Concentration. ISSP 16 – International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes. Karlsruhe. Germany. 2014. P.62.

## **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.

## ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет водные растворы являются предметом самых разнообразных исследований в области химии, физики и других естественных наук. Такой интерес к растворам, несомненно, связан с их большой ролью в нашей жизни и сложностью природы, во многом определяемой свойствами жидкой фазы вообще [2]. Кратковременные столкновения частиц, имеющие место в газах, заменяются более длительными контактами, которые вызывают ряд изменений в строении взаимодействующих частиц. При переходе в жидкое состояние увеличивается разнообразие форм движения молекул и частиц. Изменяется и характер самого взаимодействия: из двухчастичного оно превращается во взаимодействие коллективного характера, при этом элементы системы находятся в непрерывном броуновском движении.

Способы взаимодействия между частицами в растворе весьма разнообразны. Д.И. Менделеев указывал на особенную роль химического взаимодействия между компонентами раствора [3] и определял раствор как химическую систему, находящуюся в динамическом равновесии. Все формы взаимодействия в растворе, а, следовательно, и равновесие в нем связаны, прежде всего, с химической природой растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Несмотря на то, что в растворе иногда образуются более или менее прочные ассоциации, нельзя упускать из виду, что раствор всегда представляет единую равновесную систему частиц и потому изолированное рассмотрение тех или иных явлений в растворах или даже изолированное рассмотрение тех или иных соединений в растворе имеет в значительной степени условный характер. Однако такое разделение имеет место как средство систематизации сложных явлений в растворе [2].

Химическая природа растворов требует изучения состава, структуры и межчастичных взаимодействий. Особое значение при этом приобретает проблема взаимосвязи между свойствами на макро и микроуровнях [4].

Среди различных методов исследования межчастичных взаимодействий многоатомных частиц в концентрированном растворе ведущее место занимают методы колебательной (ИК и КР) спектроскопии.

Поскольку растворы представляют собой сложные химические системы, то в основе методов их исследования должен лежать системный подход, предполагающий системный выбор объектов исследования на основе положения элементов в ПС и системный выбор изучаемых свойств, учитывающий их специфичность, чувствительность и избирательность. Именно растворы реальных и высоких концентраций должны стать центральным объектом изучения с точки зрения раскрытия их химической сущности [4].

Системный подход к исследованию свойств растворов, основанный на периодической системе Д.И. Менделеева, развит в ряде работ [5-7]. Такой подход дает возможность определить характер связей между природой различных компонентов, их состоянием в растворах и свойствами последних, благодаря чему он обладает прогностической силой и открывает дальнейшие перспективы качественных и количественных исследований сложных физико-химических систем, подобных растворам [5].



## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Под строением раствора мы понимаем состав, структуру микрообразований в растворе, взаимное влияние всех компонентов единой химической системы друг на друга и на общую ситуацию в растворе. Понятие строение раствора более сложное, чем структура раствора, под которой общепринято подразумевать «архитектуру» раствора.

Число работ, посвященных изучению водных растворов электролитов, непрерывно растет, но в большинстве из них рассматриваются преимущественно разбавленные растворы, тогда как количество работ по систематическому исследованию растворов в широком диапазоне концентраций невелико.

Долгое время считали, что разбавленные растворы самые простые для понимания и близки к «идеальным», так как многие закономерности идеальных растворов в них сохраняются. Структура таких растворов определяется собственной структурой воды. Г. Фридман с коллегами опубликовали серию статей [8-12], результатом которых явилось создание «теории процессов растворения в полярных и неполярных растворителях» [13]. Авторы рассчитывали различные физико-химические свойства растворов. Оказалось, что в области низких концентраций некоторых растворенных веществ рассчитанные значения параметров находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными экспериментально. Однако при увеличении концентрации растворенного вещества или при переходе от раствора одной соли к раствору другой соли проявляются серьезные различия между теоретическими и экспериментальными значениями.

Для описания структуры растворов средних концентраций, общепринятой в настоящее время, является модель Френка и Вена [14], суть которой заключается в следующем. Раствор электролита представляется равновесной системой, образованной тремя основными зонами воды: вода в ближайшем окружении иона ( $W_I$ ), деструктурированная вода ( $W_D$ ) и вода, сохраняющая льдоподобную структуру ( $W_W$ ). В каждой из этих зон, между которыми происходит непрерывный об-

мен, свойственный химическому равновесию, вода характеризуется своими структурными особенностями. В ионной зоне структура воды определяется свойствами иона (катиона или аниона). Вода  $W_D$  не имеет ни собственной структуры воды, характеризующейся сетью водородных связей, ни структуры воды ионной зоны, имеющей ориентацию, определяемую природой иона, т.е. является следствием существования двух первых. Все три зоны находятся в равновесии. Поскольку раствор – это единая система, то любое изменение одной из структурных зон ведет к сдвигу равновесия между зонами, в особенности это проявляется при внесении в раствор посторонних веществ или изменении концентрации электролита.

При переходе к концентрированным растворам применение рассмотренной выше модели Френка и Вена становится затруднительным, так как рассуждения о собственной структуре воды в таких растворах теряют смысл. Поэтому совершенно очевидно, что для характеристики концентрированных растворов требуются другие модельные представления.

Основным источником информации об изменении структуры раствора служит анализ концентрационной и температурной зависимости исследуемого свойства. При этом изменение хода концентрационной или температурной зависимости структурно-чувствительного свойства при переходе от одной области концентраций электролита к другой, трактуется как свидетельство различий в структуре раствора в этих областях. Очевидно, что такое объяснение существенно зависит от специфичности и избирательной чувствительности метода, а также от того, на основе каких модельных представлений о структуре раствора оценивается связь измеряемого параметра с молекулярно-кинетическими характеристиками раствора.

Еще на заре развития теории растворов в конце XIX – начале XX века Г.Джонс с сотрудниками изучали концентрированные растворы солей, образующих кристаллогидраты, с помощью криоскопических измерений, измерений вязкости, электропроводности и спектров поглощения [15-17]. Отмечая аномальное понижение температур замерзания концентрированных растворов, авторы сдела-

ли заключение, что в растворах часть молекул воды включается в сложные гидраты и не является в растворе растворителем. В 1935 г. вышла монография В.И. Данилова [18], где в заключительной главе на основании имевшихся экспериментальных данных излагаются некоторые представления о структурных особенностях концентрированных растворов. Отмечена также определенная закономерность в расположении рассеивающих центров в жидкости, несмотря на большую подвижность составляющих ее молекул. По данным о рассеянии света в жидком толуоле был сделан вывод о тождественности характера теплового движения в жидкостях с тепловым движением в твердых телах. Примечательно, что, по мнению Френкеля Я.И. [19, 20], жидкости по своим свойствам ближе к твердым телам, чем к газам. Это положение является фундаментальной основой при изучении структуры жидкостей вообще, по той причине, что позволяет говорить о некоторых общих чертах твердого и жидкого состояния. Общие черты обнаруживаются в системе упаковки частиц, составляющих ближний порядок в жидкости, сходный с кристаллической решеткой соответствующего твердого тела.

Особый интерес представляют рентгеновские исследования Стюарта Г. [21-23], который показал, что в растворах существует определенное структурно упорядоченное состояние в том смысле, что нет вполне свободного и беспрепятственного движения молекул. Для этого упорядоченного состояния Стюарт ввел термин "cybotactic state". Согласно Г. Стюарту [21] сиботактические группы представляют собой области строго ориентированных молекул, повторяющихся в жидкости. Эти области разделены прослойками из неупорядоченных молекул воды. Рентгеноструктурный анализ показал, что частицы, составляющие жидкость, обладают ближним порядком, следовательно, можно говорить о наличии структуры в жидких системах.

Молекулярные силы в жидкости, по мнению Г. Стюарта, близки по своей природе к силам взаимодействия в кристаллических телах, на что указывает некоторая сопоставимость дифракционных картин для жидких и твердых тел. Под действием этих сил молекулы соединяются в достаточно большие группы (сиботактические области), насчитывающие несколько сот и даже тысяч молекул [21].

Молекулы в таких группах постоянно перемещаются, что делает границы этих групп весьма расплывчатыми, но все же упорядоченность внутри таких групп сохраняется. По мнению Г. Стюарта сиботактическое состояние обусловлено главным образом электростатическими силами притяжения диполей, действие которых способствует некоторой ассоциации и упорядоченности.

Существует предположение [18], и оно подтверждается не только рентгеновскими данными, что молекулы в жидкости, так же как в кристалле, совершают тепловые колебания около некоторых центров равновесия, но время пребывания молекулы в жидкости около такого центра значительно меньше, чем в кристаллах. Причиной такой упорядоченности является "неравновозможность" различных форм расположения молекул при их сближении. При разных температурах различные возможные молекулярные конфигурации здесь, как и в твердом теле, характеризуются разной устойчивостью. Благодаря большой подвижности и тепловым флуктуациям, в жидкости могут одновременно появляться группы, соответствующие разным модификациям. Поэтому в жидкостях нет резких скачкообразных превращений, подобных фазовым превращениям в твердых телах. Термин "сиботактическая группа" шире понятия "кристаллогидрато-подобное образование" [24], так как применим к любой совокупности частиц, не обязательно включающих воду. Вместе с тем, он отличается от представления о микрокомпоненте, под определение которого в растворах попадают не только вышеуказанные упорядоченные структуры, но и их фрагменты – сольватированные ионы, сольватно-разделенные и контактные ионные пары.

На основании изучения скорости протонной релаксации и вязкости в растворах некоторых солей в широком диапазоне концентраций и температур [25], было обнаружено, что в области довольно высоких концентраций характер изменения относительной скорости протонной релаксации и вязкости с изменением температуры имеет принципиально различный вид в зависимости от природы солей и способа их кристаллизации из насыщенного раствора – в виде кристаллогидрата или в безводном состоянии. Установлено, что в растворах любых солей в области невысоких концентраций значения  $1/(T_i)_{отн}$  и  $\eta_{отн}$  [где  $1/(T_i)_{отн}$  – относи-

тельная скорость протонной релаксации;  $\eta_{\text{отн}}$  – относительная вязкость воды в растворах солей] с ростом температуры увеличиваются. Это было интерпретировано как усиление их гидратационной способности [26, 27]. В растворах солей, кристаллизующихся в виде кристаллогидратов, при повышенных концентрациях, наблюдалась обратная картина –  $1/(T_i)_{\text{отн}}$  и  $\eta_{\text{отн}}$  с ростом температуры уменьшались, что не могло быть объяснено с помощью общепринятых гидратационных представлений. Было введено понятие кристаллоидности [25] и указывалось, что при формировании модельных представлений о структуре концентрированных растворов следует исходить не из структуры чистой воды, "испорченной" введенным электролитом, а из структуры соответствующей твердой фазы, в частности, из структуры соответствующего кристаллогидрата, нарушенной введением дополнительного количества молекул воды. В связи с этим в литературе можно также встретить такие понятия, как кристаллогидратоподобные образования [24], кластерообразование, линейные ассоциаты [28] и цепочечные структуры [29], деление концентрационной области раствора на водно-электролитную и электролитно-водную [30]. Таким образом, при обсуждении природы концентрированных растворов исследователи приходили к необходимости сопоставления природы жидкого и соответствующего твердого состояния.

## 1.2. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Модельные представления о строении концентрированных водных растворов были развиты преимущественно на основе сопоставления политерм растворимости и физико-химических свойств растворов хлоридов и перхлоратов металлов I и II группы Периодической системы Д.И. Менделеева [1, 31]. Согласно полученным результатам [1], эвтектическая концентрация на политерме растворимости (рис. 1.1) делит концентрационный интервал растворов на области: доэвтектическую (разбавленных растворов) и постэвтектическую (концентрированных растворов). В области доэвтектических концентраций из раствора при охлаждении

кристаллизуется вода. Этот компонент доминирует и задает структуру раствора. В постэвтектической области начинает доминировать определенный структурный тип ассоциатов, т.е. сиботактические группы. Пока вода выполняет роль растворителя (доэвтектические концентрации), применима модель раствора Френка и Вена [1, 14], можно говорить о диссоциации электролита, о взаимодействии ионов с растворителем, обсуждать проблему изменения структуры воды под воздействием растворенного электролита. В этой области концентраций правомерно деление ионов на структурообразующие и структуроразрушающие по их влиянию на подвижность воды (положительно- и отрицательногидратированные ионы по терминологии О.Я. Самойлова [32]). В растворах постэвтектических концентраций вода становится с одной стороны – растворенным веществом, а с другой – составной частью сиботактических групп - структурных единиц концентрированного раствора, включающих растворенную соль и воду, гидратирующую эту соль. В таких растворах следует обсуждать не изменение структуры воды, а изменение структуры нового растворителя. Каждой ветви кристаллизации на политерме растворимости соответствует своя доминирующая структура, т.е. растворитель определенного состава. Именно эта доминирующая структура диктует условия существования для вещества, которое будет введено в раствор (например, в тройных системах).

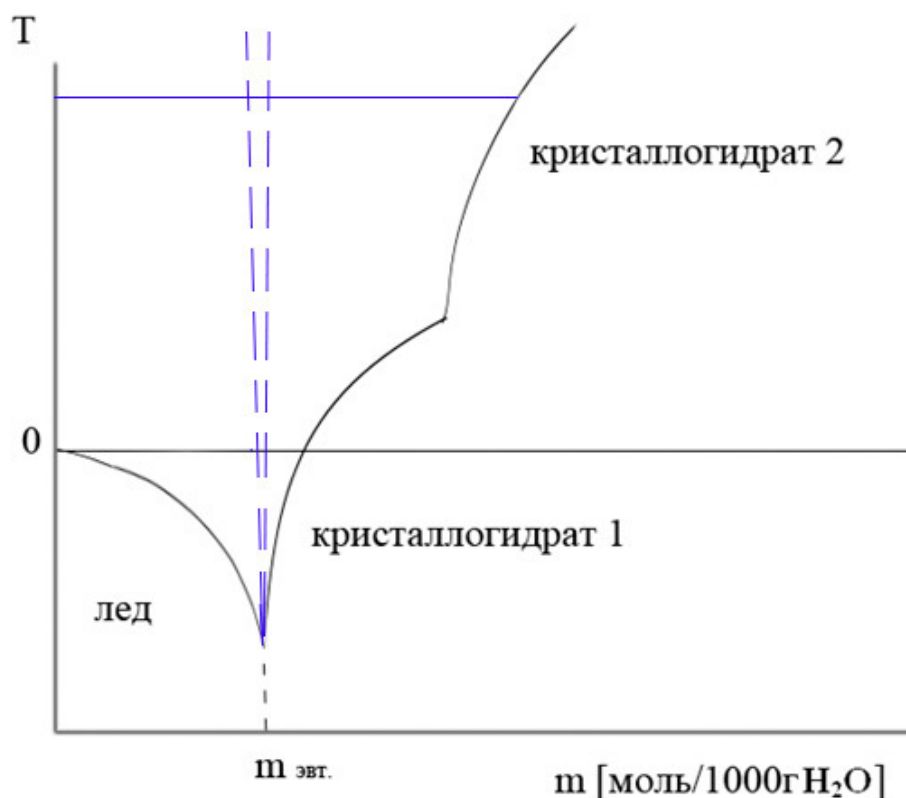


Рис.1.1 Образец диаграммы бинарной системы соль – вода с двумя кристаллогидратами.

Границей, разделяющей две области, служит эвтектическая концентрация - особая точка на политерме растворимости соли, в которой при понижении температуры из раствора кристаллизуются вода и определенные кристаллогидраты или безводные соли. Эвтектическая концентрация на политерме растворимости лежит в области низких температур, в растворах же это не точка, а область, которая расширяется с ростом температуры (рис.1.1). Область эвтектики характеризуется максимальной разупорядоченностью. Известно, что растворы эвтектического состава (при 25°C) характеризуются особыми свойствами:

– на изотермах относительной вязкости и относительной скорости протонной магнитной релаксации (которая следит за подвижностью воды) в области концентраций эвтектического состава наблюдается инверсия кривых для растворов солей, образующих кристаллогидраты (для растворов безводных солей подобного не происходит) [33, 34];

– изотермы удельной электропроводности растворов электролитов проходят через максимум, который наблюдается при концентрации (в пределах 1–2 мольных процента), совпадающей с составом эвтектики. Экстремум наблюдается для растворов солей, образующих кристаллогидраты. Наличие максимума связывают с изменением структуры среды, в которой происходит движение ионов [35];

– при исследовании растворов солей методом дифракции рентгеновских лучей, авторы отмечают наиболее разупорядоченную область, которая соответствует раствору эвтектической концентрации [36];

– весьма показательное изменение относительной парциально-молярной (о.п.м.) энтропии в растворах многих солей: при концентрации, соответствующей эвтектическому составу, о.п.м. энтропия воды проходит через максимум, что является следствием наибольшей разупорядоченности [37, 38].

Вероятная причина наличия на зависимостях перечисленных свойств особых точек – смена доминирующей структуры раствора в области эвтектической концентрации [35, 39-41].

В литературе существуют данные, подтверждающие наличие симботактических групп в концентрированных растворах неорганических солей различной природы. Методом рассеяния нейтронов были обнаружены и охарактеризованы ассоциаты  $\text{Ni}_2\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в концентрированном растворе хлорида никеля [42]. В работе [43] методом ЯМР изучались водные растворы хлоридов калия, рубидия и цезия. Авторы отмечают появление частиц  $\text{M}_2\text{Cl}_2$ . Наиболее ярким примером является раствор хлорида цезия, в котором начиная с концентрации  $m = 5$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  (в доэвтектической области) появляются области микрорасплава  $\text{Cs}_2\text{Cl}_2$ . Эвтектика на политерме растворимости соли  $\text{CsCl}$  соответствует 8 моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

О структурных перестройках в растворах электролитов свидетельствует вид политермы растворимости [44]. Наличие структурных перестроек в растворах подтверждено экспериментально [45-47]. Авторы, используя небольшие, всегда постоянные, добавки зондирующего иона ( $\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ) в различных концентрационных областях исследуемого раствора, фиксировали изменение состояния ближайшего окружения ионов-зондов методами: люминесценции, электронной



спектроскопии ( $Tb^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$ ), протонной магнитной релаксации ( $Mn^{+2}$ ). В результате было установлено, что в бинарных растворах по мере концентрирования происходит изменение доминирующих структур, в соответствии со сменой ветвей кристаллизации на политерме растворимости, приводящее к изменению ближайшего окружения зондирующих ионов.

### 1.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДАМИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Среди различных методов исследования водных растворов электролитов ведущее место занимают методы дифракции рентгеновских лучей и колебательной спектроскопии.

Изучению ближайшего окружения ионов в водных растворах электролитов методами дифракции рентгеновских лучей посвящены работы [48-67]. Некоторые публикации [48-54] посвящены изучению структурных характеристик гидратированных ионов  $Sc^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $In^{+3}$ ,  $Ca^{+2}$  (длина М-О связи, число молекул воды в первой и второй гидратных оболочках катиона) в водных и неводных растворах методами LAXS (Large angle X-ray scattering), XAS (X-ray absorption spectroscopy), XANES (X-ray absorption near edge structure), EXAFS (X-ray absorption fine structure). Определены координационные числа катионов  $Sc^{+3}$  (7),  $Y^{+3}$  (8),  $La^{+3}$  (9),  $Ga^{+3}$  (6),  $In^{+3}$  (6),  $Ca^{+2}$  (8). П.Р. Смирнов и В.Н. Тростин в публикациях обобщили литературные данные различных методов исследования и собственные экспериментальные результаты, полученные методом рентгеноструктурного анализа, структурных параметров окружения ионов  $Li^{+}$  [59],  $Na^{+}$  [60],  $K^{+}$ ,  $Rb^{+}$ ,  $Cs^{+}$  [61],  $Ca^{+2}$  [57, 62],  $Sr^{+2}$ ,  $Ba^{+2}$  [63],  $Be^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$  [64],  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$ ,  $In^{+3}$ ,  $Sc^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$  [55, 56, 65] (координационные числа, межчастичные расстояния, параметры второй координационной оболочки, типы ионной ассоциации) в водных растворах их солей при стандартных условиях. Обзор литературных данных по структуре и динамике гидратированных ионов: одно-, двух-, трех- и четырех- валентных катио-

нов, галогенидных ионов и кислородсодержащих анионов представлен в работе [66]. Обсуждаются координационные числа, числа молекул воды в первой и второй гидратных оболочках, влияние температуры и давления на гидратацию иона, влияние образования ионных пар и комплексов на гидратацию ионов, времена жизни координированных молекул воды вокруг иона, энергии взаимодействия между ионами и молекулами воды. Известен обзор по аквакомплексам металлических ионов [67], где рассмотрены гидратация, внутрисферное и внешнесферное комплексообразование.

В работах [68-71] изучены ИК спектры водных растворов перхлоратов натрия, магния, цинка, алюминия в области первого обертона воды (БИК спектры). Рассматривались влияние температуры (от 10 до 80 °С), природы катиона ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ), аниона ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) и концентрации соли на структуру воды. Авторы утверждают, что анион оказывает большее влияние на структуру воды, чем катион. Обнаружено, что в растворах перхлората натрия увеличение концентрации соли, как и увеличение температуры, смещает полосу воды в высокочастотную область. ИК спектры водных растворов перхлоратов алюминия, хрома и родия в области OD ( $2900\text{-}1800\text{ см}^{-1}$ ) и OH ( $4000\text{-}2800\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний представлены в статье [72]. Изучена гидратация ионов  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  и  $\text{Rh}^{+3}$  в водных растворах перхлоратов методом двойного дифференцирования в инфракрасном поглощении. Показано [72], что первая гидратная оболочка молекул воды образует сильные водородные связи со второй гидратной оболочкой, а молекулы воды второй гидратной сферы трехвалентных катионов образуют водородные связи с внешней водой, которые сопоставимы по силе с водородными связями, образованными молекулами воды первой сферы двухвалентных катионов с внешней водой. НПВО спектры водных растворов  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  с концентрацией  $\text{ClO}_4^-$  в интервале от 0 до 3 моль/л получены в работе [73]. Было установлено, что перхлоратный ион оказывает структуро-разрушающий эффект на сети водородных связей воды, а катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  – структурообразующий эффект. Последний, по мнению авторов, согласуется со способностью к поляризации и гидратации в ряду  $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Mg}^{+2}$ .

Аналогичный вывод был получен в работах [74, 75] методом КР спектроскопии. Компонентный анализ полосы полносимметричного валентного колебания  $\nu_1$   $\text{ClO}_4^-$  в водных растворах перхлората натрия позволил идентифицировать 4 пика: 933.3, 938.6, 944.1 и 946.0  $\text{см}^{-1}$ . Авторы отнесли их к  $\text{ClO}_4^-$  акватированному («свободному»), в сольватноразделенной ионной паре, в контактной ионной паре и в сложных ионных агрегатах, соответственно. Методом ИК спектроскопии в области собственных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$   $\text{ClO}_4^-$  иона изучено состояние иона  $\text{ClO}_4^-$  в водных растворах перхлоратов магния (0.9 М и 3.0 М), кальция (0.7 М и 3.2 М) и стронция (0.5 М и 3.6 М) [76]. Методы КР спектроскопии и ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{17}\text{O}$  при большей вариации концентраций исследуемых растворов позволили установить два типа ассоциаций: сольватно-разделенные анион-катионные комплексы и контактные анион-катионные комплексы (solvent shared anion-cation complexes and contact anion-cation complexes) [76]. Ассиметричная полоса  $\nu_1$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) в спектре водного раствора перхлората кальция моделировалась тремя составляющими, отнесенными к: свободному  $\text{ClO}_4^-$  (0.3 – 4.7 М),  $\text{ClO}_4^-$  в сольватно-разделенной ионной паре (3.2 – 4.7 М) и  $\text{ClO}_4^-$  в контактной ионной паре (4.7 М). Рассчитаны распределения этих форм от концентрации соли. Обнаружено резкое изменение сигнала ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  в растворах с концентрацией выше 3 М, что авторы связывают с ассоциатами, обнаруживаемыми в КР спектроскопии. Степень ассоциации сольватно-разделенных ионных пар (анион-катионных комплексов) увеличивается в ряду  $\text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Sr}^{+2}$ . Аналогично изучены водные растворы перхлоратов аммония, лития, натрия, бария, нитратов лития, натрия, калия, рубидия, цезия, серебра, галогенидов лития, натрия и калия методами ИК, КР и ЯМР спектроскопии в работах [77-81].

В работе [82] представлены данные об ИК спектрах изотопозамещенных молекул воды (HDO) в смеси  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{D}_2\text{O}$  в присутствии перхлоратов  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ . Построен ряд влияния катиона на колебательный спектр HDO:  $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Mn}^{+2} < \text{Co}^{+2} < \text{Ni}^{+2} < \text{Zn}^{+2}$ .

Опубликован ряд работ по изучению водных растворов солей щелочных металлов методами БИК - и НПВО – спектроскопии с последующим хемометри-

ческим анализом [83-86]. В работе [83] измерены по пять БИК – спектров водных растворов для NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> при трех температурах (28, 38 и 46 °C). Спектральные данные обработаны методами Principal Component Analysis (PCA) and the Multivariate Curve Resolution – Alternating Least Squares (MCR-ALS). Согласно указанным авторам [83], во всех исследуемых системах присутствуют три формы воды: вода, связанная сильными водородными связями, ее доля уменьшается с ростом температуры; вода со слабыми водородными связями, ее доля увеличивается с ростом температуры; вода промежуточного типа. Второй основной вывод работы [83] – разделение используемых солей по характеру влияния на структуру чистой воды: NaCl и KCl уменьшают прочность водородных связей в воде, MgCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> – увеличивают. Установлено [84-86], что в водных растворах галогенидов щелочных металлов в широком концентрационном диапазоне от разбавленного до насыщенного существуют только две формы воды: чистая вода и вода, сольватирующая соль. На основе факторного анализа показано, что спектры водных растворов солей являются линейными комбинациями спектров чистой воды и воды, сольватирующей соль. Оба типа воды авторы [84-86] считают стабильными во всем концентрационном диапазоне гомогенного существования солевого раствора.

Положения полос поглощения  $\nu_{OD}$  валентных колебаний воды (HDO) в натриевых солях показаны схематично на рис. 1.2 и характеризуют силу взаимодействия между анионом и координированными молекулами воды [87].

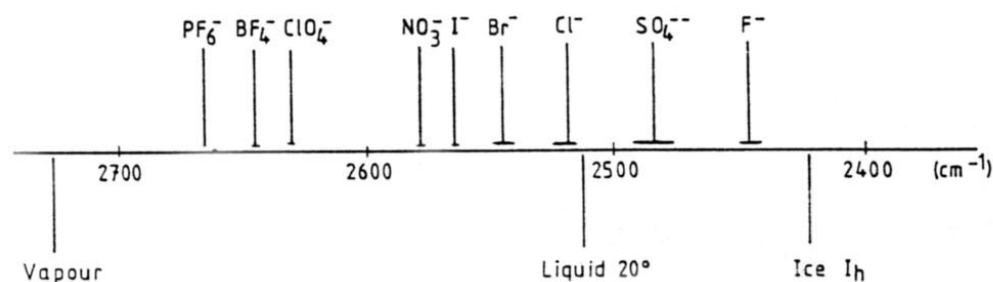


Рис. 1.2. Схематическое изображение положения полос  $\nu_{OD}$  (HDO) спектров поглощения некоторых гидратированных анионов. Внизу для сравнения указаны максимумы полос, отвечающих OD валентным колебаниям чистой HDO во льду, жидкой HDO и газообразной HDO. Погрешность определения максимума поглощения отмечена горизонтальными линиями.

Было установлено, что сила взаимодействия между анионом и его координированными молекулами воды возрастает в следующем порядке:  $PF_6^- < BF_4^- < ClO_4^- < NO_3^- < I^- < Br^- < Cl^- < SO_4^{2-} < F^-$ .

Таким образом, все изученные анионы в водных растворах, за исключением  $F^-$  и  $SO_4^{2-}$ , характеризуются более слабыми водородными связями с координированными молекулами воды, чем в среднем водородные связи между молекулами воды в "объемной" воде [87].

В этой же работе изучена природа катиона на рядах одно – и – двух валентных катионов и нескольких трехвалентных катионах. Положение полосы поглощения  $\nu_{OD}$  (HDO) дает представление об эффекте поляризации молекул воды в первой координационной сфере катионами, в результате чего происходит усиление взаимодействия между молекулами воды в первой и второй гидратных сферах, по мере увеличения отношения заряда к радиусу катиона.

Изученные катионы формируют две отдельные группы по характеру их взаимодействия с окружающими молекулами воды (рис. 1.3). Ионы  $Ca^{+2}$  и  $Ba^{+2}$  попадают в группу однозарядных катионов, а  $La^{+3}$ ,  $Nd^{+3}$ ,  $Dy^{+3}$  в группу двухзарядных. Катионы первой группы характеризуются поляризующим потенциалом меньше 2 (чисто электростатическим взаимодействием  $M^+ \cdots OH_2$ ). Для второй группы характерен поляризующий потенциал  $2 < z/r < 3,2$ . Указанные трехзарядные катионы попали в эту группу из-за своего большого атомного радиуса.

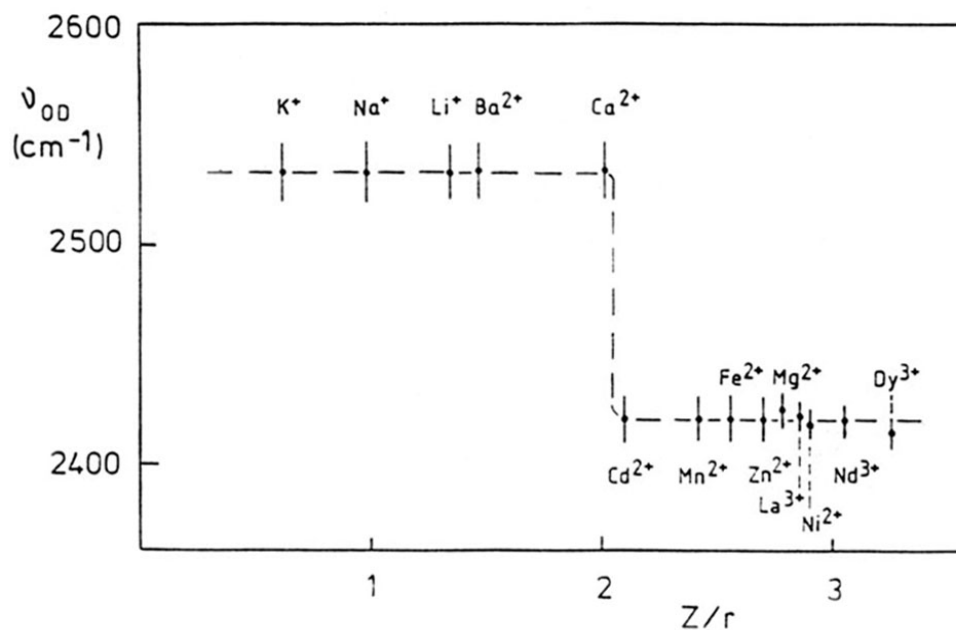


Рис.1.3. Положение полосы  $\nu_{OD}$  (HOD) для ряда гидратированных катионов как функция отношения ионного заряда к радиусу (поляризующего потенциала).

Максимум полосы поглощения HOD  $\nu_{OD}$  в растворах в присутствии катионов I группы ПС и щелочноземельных металлов находится при  $2540 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1.3). Слабо связанная гидратная оболочка первой группы катионов в растворе в сочетании с более слабым взаимодействием гидратированных катионов I группы и молекулами воды, по сравнению с взаимодействием молекул воды "в воде" приводит к формированию маловодных гидратов или безводных солей [87].

Максимум полосы поглощения HOD  $\nu_{OD}$  в растворах в присутствии двухзарядных ( $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) и трехзарядных катионов ( $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ,  $\text{Dy}^{+3}$ ) находится при  $2420 \text{ см}^{-1}$ . По мнению автора [87] поляризующий потенциал катионов этой группы достаточно велик, чтобы произвести значительное укрепление связей между молекулами воды в первой и второй координационных сферах. Обнаружено, что соли катионов II группы ПС кристаллизуются из водного раствора при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  с кристаллизационной водой. Для трехзарядных катионов III группы ПС (исключение –  $\text{La}^{+3}$ ) подобные данные отсутствуют.

Состояние воды в растворах перхлоратов III группы ПС изучено в работах [35, 44, 72]. На примере  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$  [35] показано существование полосы OH, кото-

рая рассматривается как суммарный контур валентных колебаний ОН следующих типов: вода, связанная водородными связями в собственной структуре; вода с разорванными водородными связями; вода координированная катионом, анионом; вода второй координационной сферы; иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Для перхлоратов других металлов III группы ПС такие данные в литературе отсутствуют. Следует отметить, что получение количественных данных в области основного тона валентных колебаний воды и тем более изучение влияния природы катиона на воду затруднительно из-за большого коэффициента экстинкции и невозможности задания контролируемой толщины поглощающего слоя. Эта трудность может быть преодолена по ИК-спектрам воды в области обертонов, однако таких работ немного и они не касаются системного исследования концентрированных водных растворов [68, 88].

Данных о влиянии концентрации на колебательные спектры водных растворов мало. Считается, что по мере увеличения концентрации соли, молекулы воды во второй гидратной сфере вытесняются перхлорат-анионами, формируя сольватноразделенные ( $\text{M}^{+n} \cdots (\text{H}_2\text{O})_m \cdots \text{ClO}_4^-$ ) и контактные ( $\text{M}^{+n} \cdots \text{ClO}_4^-$ ) ионные пары [76-81]. В зависимости от природы катиона контактные ионные пары могут отсутствовать, (например в растворах перхлоратов лития и магния), чему способствует сильная гидратация катионов  $\text{Mg}^{+2}$  и стерический фактор иона  $\text{Li}^+$ . В этом случае формируются только сольватноразделенные ионные пары.

В перечисленных работах исследования направлены в основном на изучение структуры ближайшего окружения катиона или аниона и обсуждение ведется с позиций существования акватированных ионов, сольватноразделенных (например,  $\text{Ca}^{+2} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{ClO}_4^-$ ) и контактных ионных пар (например,  $\text{Ca}^{+2} \cdots \text{ClO}_4^-$ ). По нашему мнению, это является приближением при рассмотрении раствора в целом. Отметим, что большинство работ по ИК спектрам водных растворов электролитов в основном выполнены на разбавленных растворах или растворах галогенидов щелочных металлов. Таким образом, вопрос о влиянии концентрации соли на структуру воды в растворе остается открытым.

#### 1.4. СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Известен цикл работ [89-94] представляющих огромный интерес для исследователей водных растворов методами КР спектроскопии. В этих работах проанализированы контуры КР-полос, отвечающих полносимметричным валентным колебаниям  $\text{NO}_3^-$  иона. В результате такого анализа сложного контура изотропной полосы  $\nu_1(\text{A}_1)$   $\text{NO}_3^-$  авторы выделяют несколько компонент, связанных с различными состояниями  $\text{NO}_3^-$  иона в растворе, спектральные характеристики которых представлены в табл. 1 на примере водного раствора нитрата натрия.

**Таблица 1.** Состояния  $\text{NO}_3^-$  иона и его характеристики в водном растворе  $\text{NaNO}_3$ .

Состояние аниона	Положение максимума	Полуширина полосы
$(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}}$	1047.6	3.395
$(\text{Na}^+ \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{NO}_3^-)$	1050.0	3.5
$(\text{Na}^+ \cdots \text{NO}_3^-)$	1052.0	3.98-5.13
$(\text{NO}_3^-)_{\text{agr}}$	1070.0	5.13-8.52

Применяя сравнительный метод для изучения взаимовлияния частиц в водных растворах электролитов по данным КР спектроскопии, автор [95] разделил изученный в [89-94] концентрационный интервал на области. Под разбавленными растворами подразумеваются растворы, в которых доминирует  $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}}$ , есть небольшая доля сольватноразделенных ионных пар и отсутствуют все прочие взаимодействия с непосредственным контактом  $(\text{M}^{n+} \cdots \text{NO}_3^-)$ . Растворы средних концентраций – это растворы, в которых доминируют внешнесферные комплексы, значительно меньше  $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}}$ , имеются контактные ионные пары. Область высоких концентраций характеризуется практически отсутствием  $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}}$ , сосуществованием внешнесферных комплексов и ацидокомплексов (к ним относятся все виды непосредственного взаимодействия  $\text{M}^{n+} \cdots \text{NO}_3^-$  и агрегаты из большого чис-



ла нитратных ионов, катионов и, возможно, молекул воды). Кроме того, обнаружены закономерности влияния природы катионов. Так, для нитратов изоэлектронного ряда катионов ( $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{+2} - \text{Al}^{+3}$ ), характеризующего влияние заряда, наблюдается самая резкая разница в распределении как  $(\text{NO}_3^-)_{\text{aq}}$ , так и внешне- и внутрисферных комплексов в широком интервале концентраций. Очевидная причина во внутреннем строении соответствующих катионов, определяющих состояние их аквакомплексов и влияющих на нитрат-ионы даже в разбавленных растворах, где указанные частицы разделены слоями молекул воды [89-95].

В работах [96-110] изучалось влияние различных ионов на структуру воды методом КР спектроскопии, который особенно привлекателен для получения информации об аквакомплексах в области метал-кислородных колебаний ( $200 - 500 \text{ см}^{-1}$ ). Определены частоты полносимметричных валентных колебаний металл-кислород в аквакомплексах  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$ . Данные, полученные в работе [96], указывают на то, что  $\text{ClO}_4^-$  является сильным структуроразрушающим и слабо гидратированным ионом, что находится в соответствии со спектроскопическими данными авторов [97]. В работах [97-110] определены координационные числа равные 6 для акватированных двухвалентных ионов и ионов  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ . Координационное число для акватированных ионов редкоземельных металлов равно 8 по данным [108]. В статье [109] Канно построил график зависимости  $\nu_1$  (M-O) от  $1/r_{\text{M-O}}^2$  для акватированных ионов редкоземельных металлов. Оказалось, что между  $\nu_1$  и  $1/r_{\text{M-O}}^2$  – линейная зависимость, что говорит об одинаковом гидратном числе для всех ионов редкоземельных металлов. Значение  $\nu_1$  для акваиона  $\text{Sc}^{+3}$  сильно отклоняется от линии для ионов редкоземельных металлов, которые имеют координационное число во внутренней гидратной оболочке равное 8. Это говорит о том, что ион  $\text{Sc}^{+3}$  имеет меньшее координационное число, по мнению [110] это – 7. Однако, по нашему мнению, использование КР спектроскопии для определения состава акватированных ионов требует доказательства другими методами, например, методом дифракции рентгеновских лучей [48-67] или совместного использования ИК и КР спектроскопии в области M-O колебаний [97].

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 СИНТЕЗ СОЛЕЙ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ РАСТВОРОВ

Соли (перхлораты металлов II А и II В групп) получены обработкой карбонатов металлов хлорной кислотой (~ 30%). Избыток карбоната соответствующего металла отфильтровывали, раствор упаривали и кристаллическую соль отфильтровывали. Перхлорат алюминия готовили путем растворения свежееосажденного гидроксида алюминия в 57 %-ной хлорной кислоте с последующей перекристаллизацией из дистиллированной воды. Перхлорат галлия получали по реакции 70 %-ной хлорной кислоты с соответствующим оксидом, а затем дважды перекристаллизовывали из дистиллированной воды. Перхлорат индия готовили путем растворения металлического индия в хлорной кислоте. Перхлораты скандия, иттрия и лантана получены при действии 57% хлорной кислоты на соответствующие оксиды, с последующей перекристаллизацией из дистиллированной воды. Концентрированные растворы перекристаллизованных солей были проанализированы на содержание в них катионов металлов трилонометрически [111] и аниона  $\text{ClO}_4^-$  на ионообменной колонке со смолой КУ-2 с последующим титрованием хлорной кислоты раствором гидроксида натрия [112]. Погрешность анализа составила 0.5 %. Соли  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$  синтезировали из соответствующих карбонатов металлов и кислот с последующей двукратной перекристаллизацией из дистиллированной воды. Соли  $\text{NaCl}$  (ОСЧ),  $\text{CsCl}$  (ОСЧ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (ХЧ) растворяли в деионизированной воде. Сульфат натрия дважды перекристаллизовывался. Концентрации определяли весовым методом. Погрешность анализа составила 0.5%.

Растворы с наибольшей концентрацией в серии готовили растворением соответствующих солей в деионизированной воде при температуре 25 °С. Растворы с меньшим содержанием соли готовили разбавлением исходных концентрирован-

ных растворов весовым и объемным методами. Концентрации исходных растворов представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Концентрации исходных растворов, использованных для измерения БИК, НПВО и КР спектров.

Соль	Высшая концентрация в серии исследуемых растворов [моль/л]	Шаг разбавления исходного раствора для измерения спектров
Для измерения БИК спектров		
$\text{LiClO}_4$	4.20	0.420
$\text{NaClO}_4$	8.16	0.408
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	3.15	0.315
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	4.55	0.455
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	5.02	0.502
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	2.31	0.231
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	3.15	0.315
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	4.25	0.425
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 - 1$	1.25	7.84
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 - 2$	1.88	8.20
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 - 3$	1.30	3.90
$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	2.20	0.22
$\text{In}(\text{ClO}_4)_3$	2.23	0.22
$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$	3.37	0.34
$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$	2.68	0.27
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	2.76	0.28
$\text{LiCl}$	12.98	0.65
$\text{NaCl}$	5.03	0.50
$\text{CsCl}$	6.61	0.66

$\text{LiNO}_3$	7.26	0.73
$\text{NaNO}_3$	8.33	0.83
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1.17	0.12
Для измерения НПВО и КР спектров		
$\text{LiClO}_4$	4.53	0.23
$\text{NaClO}_4$	8.47	0.42
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	2.92	0.29
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	4.30	0.21
$\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$	5.12	0.51
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	2.41	0.24
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	3.15	0.31
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$	4.25	0.42
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	1.88	0.19
$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	1.92	0.19
$\text{In}(\text{ClO}_4)_3$	2.21	0.22
$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$	3.20	0.32
$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$	2.71	0.27
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3$	2.78	0.28

**Таблица 3.** Составы исходных растворов перхлоратов металлов III группы ПС.

Соль	$M (M^{+3})$ [моль/л]	$M (\text{ClO}_4^-)$ [моль/л]	Состав раствора	$\gamma$
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-1$	1,25	7,84	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$	3,29
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-2$	1,88	8,20	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$	1,36
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-3$	1,3	3,90	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$	2,2	7,04	$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3-\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$	0,18
$\text{In}(\text{ClO}_4)_3$	2,23	7,00	$\text{In}(\text{ClO}_4)_3-\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$	0,14

Sc(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,37	10,41	Sc(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	0,089
Y(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,68	9,00	Y(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	0,35
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,76	8,28	La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	0

**Примечание.**  $\gamma = [M(ClO_4^-) - 3 \cdot M(M^{+3})] / M(M^{+3})$  – избыток хлорной кислоты на 1 моль соли; М – молярная концентрация.

Концентрации водных растворов определяли:

- ✓ перхлоратов лития и натрия высушиванием до постоянного веса при 80°С определенного объема раствора;
- ✓ перхлоратов кальция, стронция, бария, магния, цинка и кадмия трилонометрическим титрованием [111];
- ✓ перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия и лантана трилонометрически методом обратного титрования с солью цинка [111];
- ✓ LiCl, NaCl, CsCl, LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> высушиванием до постоянного веса при 80°С определенного объема раствора.

Концентрацию H<sup>+</sup> ионов в хлорной кислоте определяли методом потенциометрического титрования.

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре И-115 со стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Калибровка стеклянного электрода проведена по 4-м буферным растворам (рис. 2.1).

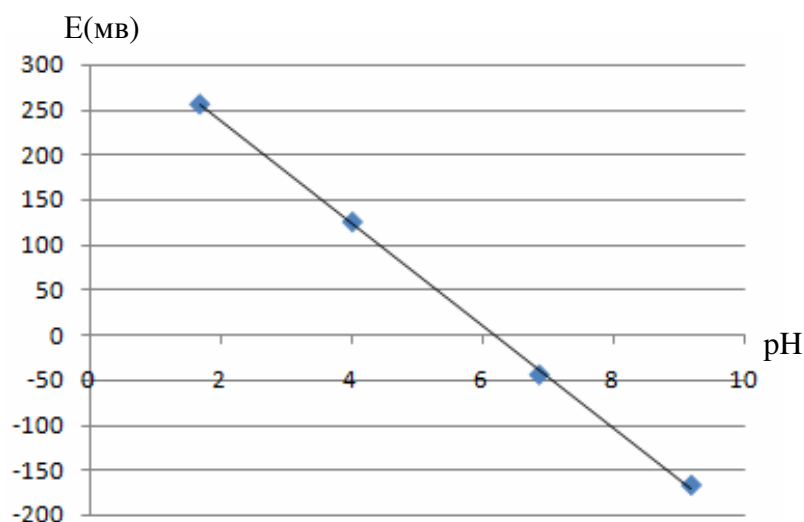


Рис. 2.1. Калибровка электрода

Тангенс угла наклона прямой  $E = f(\text{pH})$  при  $15^\circ\text{C}$  определен методом наименьших квадратов и составляет  $-56,0 \pm 1,0$  мВ, в пересчете на  $25^\circ\text{C}$  равен  $-59,0$  мВ, что соответствует теоретическому наклону прямой  $E = f(\text{pH})$ .

## 2.2. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ И СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

### Криоскопический метод исследования водных растворов

Установление температуры замерзания растворов ( $T_{\text{зам}}$ ) осуществлялось визуально политермическим методом [1] как среднее значение от трех измерений. Охлаждение реакционного сосуда проводилось при помощи жидкого азота. Скорость охлаждения раствора определялась глубиной погружения и варьировалась от  $0,3$  до  $1^0$  С в минуту. Результатом явились зависимости температуры замерзания растворов от концентрации.

Политермические измерения проведены на установке, которая состоит из дифференциальной термопары медь-констант с холодным спаем при  $0^0$  С, откалиброванным в интервале температур от  $+30^0$  до  $-80^0\text{C}$  и соединенным с вольтметром, который отмечает потенциал в милливольтгах, реакционного кварцевого

сосуда, имеющего "рубашку" с вакуум-пространством и мешалки. (Рис. 2.2). Термомпара помещалась в раствор, который перемешивался по всему объему, а с вольтметра снимались показания, которые с помощью градуировочной таблицы соотносились с температурами.

Температура кристаллизации определялась с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

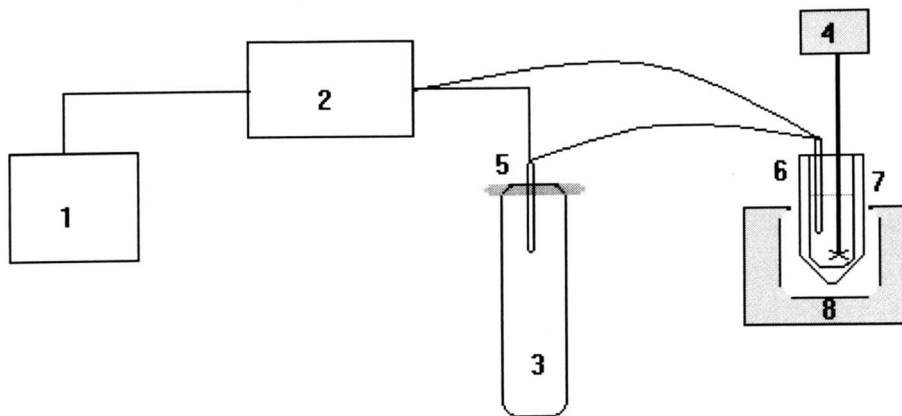


Рис. 2.2. Установка для определения температур замерзания растворов. 1 - самописец, 2 - вольтметр универсальный, 3 - термос (лед+вода,  $t=0^\circ\text{C}$ ), 4 - механическая мешалка (поршневое перемешивание), 5,6 - термопары, 7 - термос с определяемым раствором, 8 - дьюар с жидким азотом.

Температуры замерзания определялись по показаниям вольтметра и визуально, при появлении первых кристаллов твердой фазы. Брали среднее значение от трех измерений. Температура и состав эвтектики определялись экстраполяцией.

### Инфракрасная спектроскопия водных растворов в ближней ИК области (БИК)

БИК спектры регистрировали на спектрометре Spectrum BX фирмы PERKIN ELMER в области первого обертона воды  $5400\text{--}7500\text{ см}^{-1}$  через  $2\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре  $25^\circ\text{C}$ . Растворы готовили непосредственно перед записью спектров. Исследуемый раствор помещали в стеклянную кювету с длиной оптического пути 1 мм, количество сканов – 50.

Для определения дисперсии растворов перхлоратов лития и натрия готовились по три серии растворов, каждая из которых регистрировалась трижды.

### Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)

Спектры НПВО растворов перхлоратов лития, натрия и кальция регистрировали на спектрометре IRAffinity фирмы SHUMADZU с TGS детектором через  $2 \text{ см}^{-1}$ . Исследуемый раствор помещали на подложку с ZnSe элементом, падающий пучок света под углом  $45^\circ$ , число отражений 9. Количество сканов – 100. Спектры НПВО кристаллов, их расплавов и насыщенных растворов исследуемых перхлоратов измеряли на спектрометре Tensor 27 фирмы BRUKER через  $2 \text{ см}^{-1}$ . Падающий пучок света под углом  $45^\circ$ , число отражений 9. Количество сканов – 100. Спектры НПВО водных растворов перхлоратов магния, кальция, стронция, бария, цинка, кадмия, алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия и лантана измеряли в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» на спектрометре Nicolet 8700 фирмы Thermo Scientific через  $0.2 \text{ см}^{-1}$ . Исследуемый раствор помещали на подложку с алмазным элементом. Падающий пучок света под углом  $45^\circ$ . Число отражений – 1. Количество сканов – 100.



### Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР)

КР спектры водных растворов перхлоратов исследуемых металлов измеряли в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» на спектрометрах T64000 фирмы Horiba и Senterra фирмы BRUKER через  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Исследуемый раствор помещали в стеклянную кювету с длиной оптического пути 1 см. Длина волны возбуждающего света лазера составляла 448 нм и 532 нм. Количество сканов – 100.

Нами использованы методы спектроскопии поглощения в ближней инфракрасной области (БИК) ( $7500 - 5400 \text{ см}^{-1}$ ), нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) ( $4000-650 \text{ см}^{-1}$ ) и комбинационного рассеяния света (КР) ( $1200 - 400 \text{ см}^{-1}$ ). Перспективность применения указанных методов для изучения водных систем в областях проявления валентных  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (БИК, НПВО), деформационных  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (НПВО) и собственных колебаний иона  $\text{ClO}_4^-$  (НПВО, КР) связана с возможностью получения для серий растворов различных концентраций количественных данных, необходимых для последующего хемометрического анализа.

### Многофакторный хемометрический анализ

Данные ИК- и КР- спектроскопии обрабатывались методами многофакторного хемометрического анализа: Principal Component Analysis (PCA) и Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares (MCR-ALS). Результаты представлены в главе 3. Для каждой изучаемой системы была составлена матрица экспериментальных данных  $A_{\text{exp}}(N_w, N_s)$ , где  $N_w$  - число длин волн,  $N_s$  - число измеренных спектров. Для обработки методом PCA была составлена общая матрица путем «сшивания» (объединения) матриц экспериментальных спектральных данных всех изучаемых систем.

Для обработки спектральных данных применен метод хемометрического анализа, не требующий предварительного разложения общей полосы на составляющие. Хемометрический анализ данных проводился по схеме, протестированной на системах комплексообразования с неполимерными лигандами [113, 114] и

примененной для описания протонирования некоторых полирибонуклеотидов [115] и коротких последовательностей ДНК [116, 117].

В отличие от общепринятого подхода, когда из данных выделяются отдельные значимые измерения, в хемометрике для выделения полезной информации используются методы сжатия данных. Идея этих методов состоит в том, чтобы представить исходные данные, используя новые переменные [118]. При этом должны выполняться два условия. Во-первых, число новых переменных должно быть существенно меньше, чем число исходных переменных, и, во-вторых, потери от такого сжатия данных должны быть сопоставимы с шумом в данных. Сжатие данных позволяет представить полезную информацию в более компактном виде, удобном для визуализации и интерпретации. Наиболее удобным способом сжатия данных является метод главных компонент [118-121].

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера, матрица абсорбций  $A_{exp}(N_p, N_w)$ , ( $N_p$  - число экспериментальных точек,  $N_w$  - число спектральных каналов) является произведением матрицы чистых спектров  $S(\mathbf{R}, N_w)$  и матрицы концентраций  $C(N_p, \mathbf{R})$  ( $\mathbf{R}$  - число спектральных форм).

$$A_{exp} = C \cdot S^T + \square\square \quad \square\square\square\square$$

Здесь  $\square\square$  - погрешность эксперимента.

Прежде всего, нужно определить число основных факторов  $R$ , равное числу форм соединений в равновесной смеси, взаимопревращением которых обусловлена дисперсия абсорбции. В настоящей работе для вычисления  $R$  был использован метод главных компонент (РСА) [122-124], который дает единственное решение уравнения (1), описывающее максимум дисперсии с помощью фиксированного числа переменных.

$$A_{exp} = Sc \cdot Lo^T + \square = A^* + \square\square \quad (2)$$

Здесь  $S$  и  $L$  - ортогональные матрицы, соответственно с числом столбцов и строк, равным рангу матрицы  $A_{exp}$  (равным числу основных факторов),  $A^*$  - воспроизведенная матрица  $A_{exp}$  с помощью  $R$ ,  $\sigma$  - ошибка воспроизведения. Число основных факторов выбирается таким, чтобы масштабированная ошибка воспроизведения  $\sigma^*$  была меньше погрешности эксперимента ( $\sigma^* < \sigma$ ). Найденное значение  $R$  является ключевым для дальнейшего математического моделирования равновесия в системе. Матрицы, вычисленные по методу главных компонент, не имеют реального физического смысла. Процедура MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares) позволяет провести разложение  $A_{exp}$  по уравнению (1) на матрицу спектров  $R$  спектральных форм и матрицу концентраций этих форм, путем введения ряда ограничений в ходе итерационной подгонки по методу наименьших квадратов. Профили, вычисленные по методу MCR-ALS, были использованы для того, чтобы построить химическую модель системы, основанную на соблюдении закона действующих масс и уравнений материального баланса.

Методы анализа данных спектрометрических измерений объединены в компьютерной процедуре "мягкое" моделирование [125, 126]. Использование "мягкого" моделирования MCR-ALS позволяет провести вычисление абстрактных концентрационных профилей из матрицы экспериментальных данных без предварительного постулирования химических процессов, протекающих в системе. В процедуре MCR-ALS в ходе итерационной подгонки используются ограничения (см. ниже), позволяющие придать физический смысл получаемому решению.

Для придания химического смысла спектральным формам в настоящей работе была использована обобщенная феноменологическая модель строения водных растворов электролитов.

### Рентгеноструктурный анализ монокристаллов кристаллогидратов ряда перхлоратов металлов

Изотермическим испарением при комнатной температуре из водных растворов перхлоратов кальция, алюминия, галлия и скандия получены неустойчи-

вые на воздухе кристаллы, среди которых отбирались монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа (Bruker SMART CCD – APEX – II, Mo K $\alpha$ , T=210(2) K). Структуры определены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Все структуры решены прямыми методами и уточнены с учетом анизотропных тепловых параметров не водородных атомов с использованием комплекса программ SHELX – 97 [127]. Положение атомов водорода определено методом разностного синтеза. Основные кристаллографические данные, величины валентных связей и углов, а также некоторые параметры уточнения структур приведены в таблицах главы 3.

Важно отметить, что девятиводные кристаллогидраты перхлоратов алюминия, галлия и скандия получались только из подкисленных хлорной кислотой растворов. Из стехиометрических растворов получить кристаллы так и не удалось. При изотермическом испарении при комнатной температуре из стехиометрических растворов перхлоратов алюминия, галлия и скандия выпадали не кристаллы, а аморфные осадки гидроксидов.

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1. НОВЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Как уже было упомянуто в главе 1, под строением раствора мы понимаем не только структуру раствора (архитектуру), но состав и взаимное влияние всех компонентов единой химической системы друг на друга и на общую ситуацию в растворе.

В работе развит новый подход к изучению строения водных растворов электролитов с использованием следующих методов исследования: криоскопии, колебательной спектроскопии (БИК, НПВО, КР), хемометрического анализа спектральных данных, рентгеноструктурного анализа монокристаллов, кристаллизующихся из насыщенных растворов (рис. 3.1). В таком подходе связь между спектрами и политермами растворимости мы устанавливаем через преобразование спектров хемометрическим анализом и использованием феноменологической модели строения концентрированных водных растворов для интерпретации результатов. Таким образом, целью применения хемометрического анализа в данной работе является извлечение максимума информации из экспериментальных спектральных данных и ее визуализация.

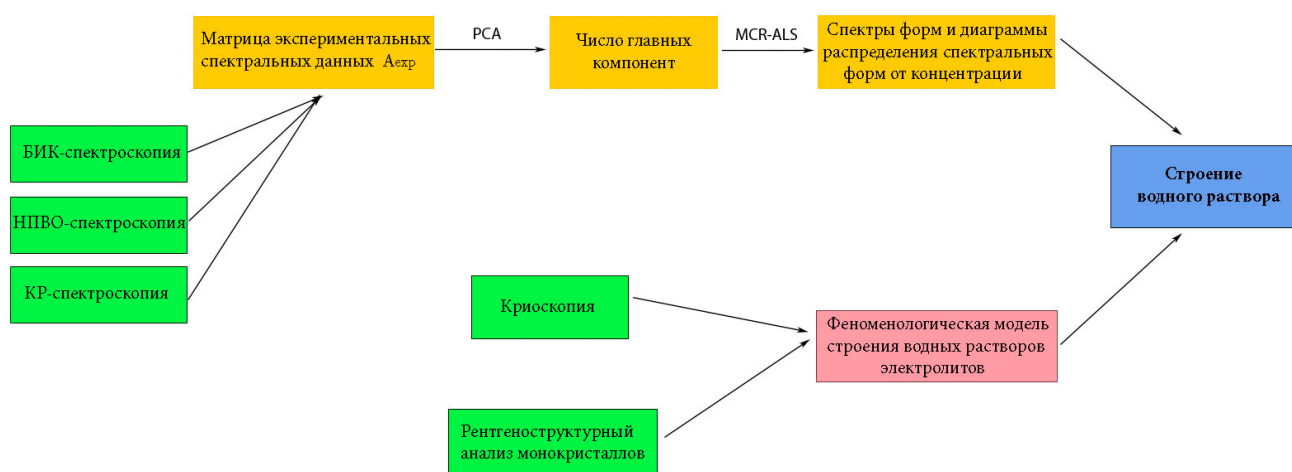


Рис. 3.1 Общая схема развиваемого подхода к исследованию водных растворов электролитов

В большинстве работ основной подход к интерпретации спектральных данных основан на представлениях о существовании в растворах аквакомплексов ионов, сольватно-разделенных и контактных ионных пар. Нами предложен альтернативный подход к интерпретации изменения спектров под влиянием концентрации соли в растворе. Мы исходим из того, что раствор представляет собой сложную систему, состоящую из воды и гидратов солей, находящихся в динамическом равновесии. Сольватно-разделенные и контактные ионные пары являются составной частью или фрагментами гидратов исследуемых солей (сиботактических групп).

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

Итак, чтобы охарактеризовать раствор и описать его строение, необходимы следующие экспериментальные данные: политермы растворимости, БИК, ИК НПВО или КР спектры в областях валентных и деформационных колебаний воды и перхлоратного иона, результаты хемометрического анализа этих спектральных данных, структуры твердых кристаллогидратов, кристаллизующихся из насыщенных растворов.

Хемометрический анализ спектральных данных выполнен для всех исследуемых растворов. Кратко схема хемометрического анализа (рис. 3.2) может быть описана следующим образом. Сначала из экспериментальных спектральных данных создается матрица данных  $A_{\text{exp}}$ . Затем эта матрица обрабатывается методом РСА, в результате чего мы имеем информацию о том, сколько в системе главных компонент (т.е. какое наименьшее число компонент сможет максимально описать изменения в системе, описать систему с наименьшей остаточной дисперсией). Затем к матрице данных применяется компьютерная программа PURE, выделяющая спектры наименее скоррелированные друг с другом в системе (т.е. те спектры, из которых путем комбинаций получатся все остальные спектры исследуемой системы). Эта информация (сколько компонент и какие спектры наименее скоррели-

рованы) задается в качестве начального приближения. Кроме того, вводится ограничение на неотрицательность (т.к. спектры поглощения, отражения и рассеяния не могут быть отрицательными). Только после этого матрица данных обрабатывается методом MCR-ALS. Т.е. запускается компьютерная программа разложения данной матрицы на матрицы концентрационных профилей  $C$  и матрицы чистых спектров  $S$ .

Важно отметить, что в методе MCR-ALS [126] мы не задаем исходную химическую модель системы и процессов происходящих в ней. Если в системе есть концентрационная селективность, то получается распределение форм в зависимости от концентрации, что позволяет проследить развитие структуры раствора с увеличением концентрации соли. Потеря концентрационной селективности ведет к невозможности описания системы с требуемой точностью. С помощью метода MCR-ALS мы получаем спектры форм и абстрактные диаграммы распределения этих форм для исследуемых растворов.

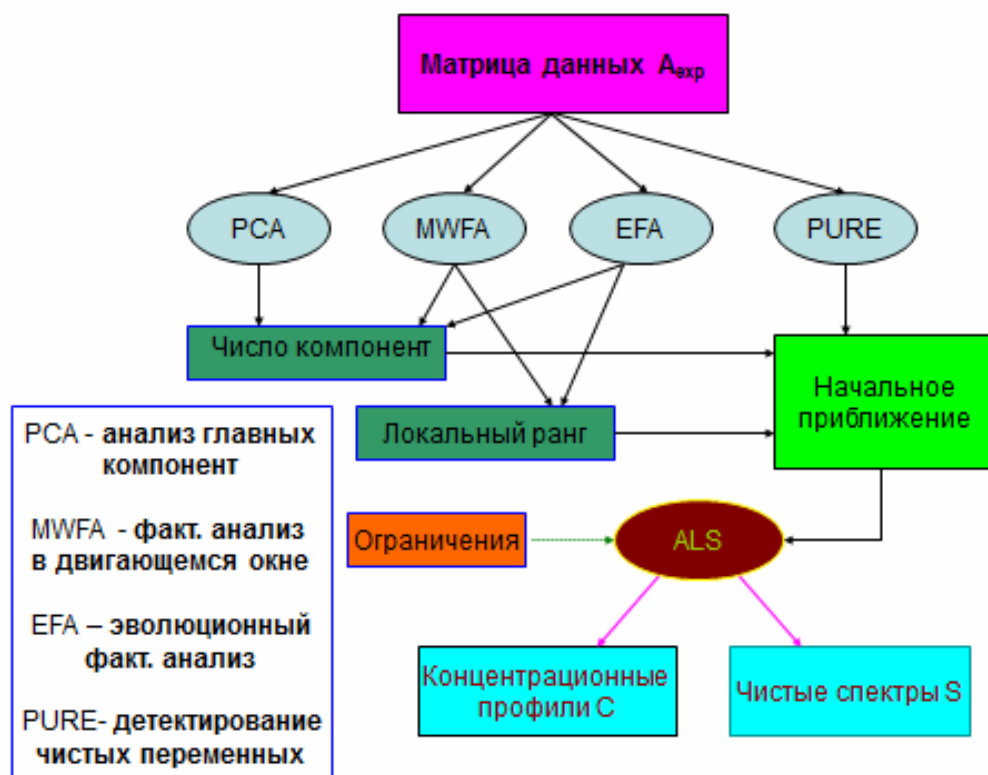


Рис.3.2. Схема хемометрического анализа экспериментальных спектральных данных.

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

#### 3.2.1. Система $LiClO_4 - H_2O$

На рис. 3.3 представлена политерма растворимости перхлората лития. На политерме растворимости наблюдаются две ветви кристаллизации: воды и  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ . Согласно феноменологической модели строения водных растворов электролитов [1], в растворах доэвтектических концентраций доминирует структура воды, как растворителя, а в постэвтектических – растворителем являются симботактические группы на основе тригидрата перхлората лития.

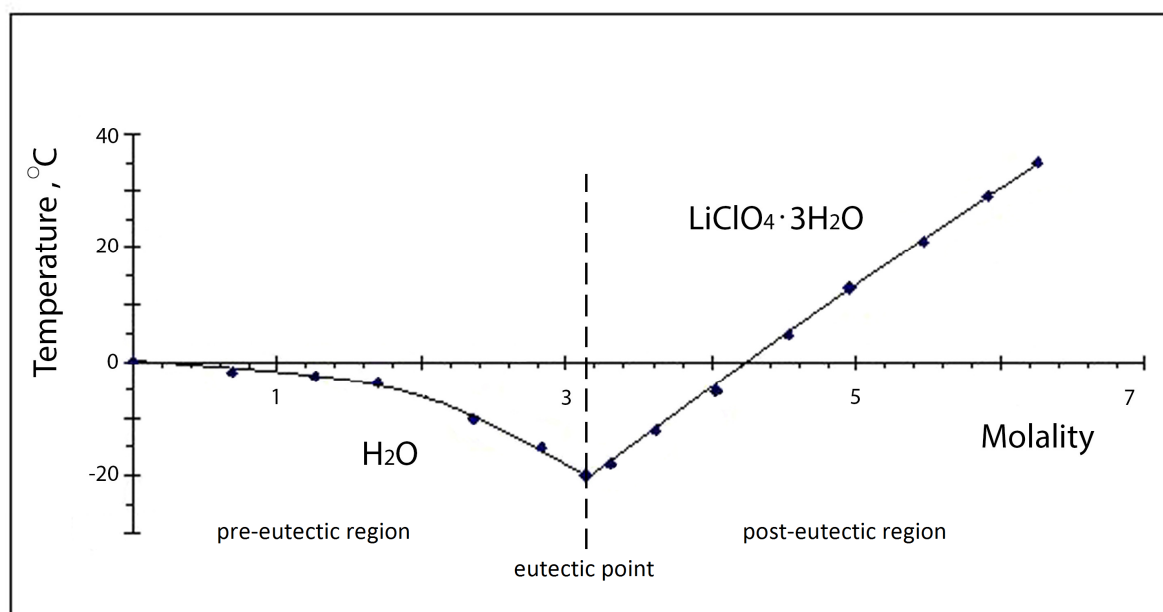


Рис. 3.3. Политерма растворимости перхлората лития.

Для получения информации о состоянии воды и иона  $ClO_4^-$  в растворе были измерены спектры поглощения в области первого обертона воды  $\nu_{OH}^{02}$  ( $H_2O$ ) (рис. 3.4) и спектры нарушенного полного внутреннего отражения в ИК областях проявления основного тона валентных колебаний воды  $\nu_{OH}^{01}$  ( $H_2O$ ), деформационных колебаний воды  $\delta_{HOH}$  ( $H_2O$ ), полносимметричных и антисимметричных колебаний иона  $ClO_4^-$  (рис. 3.5).



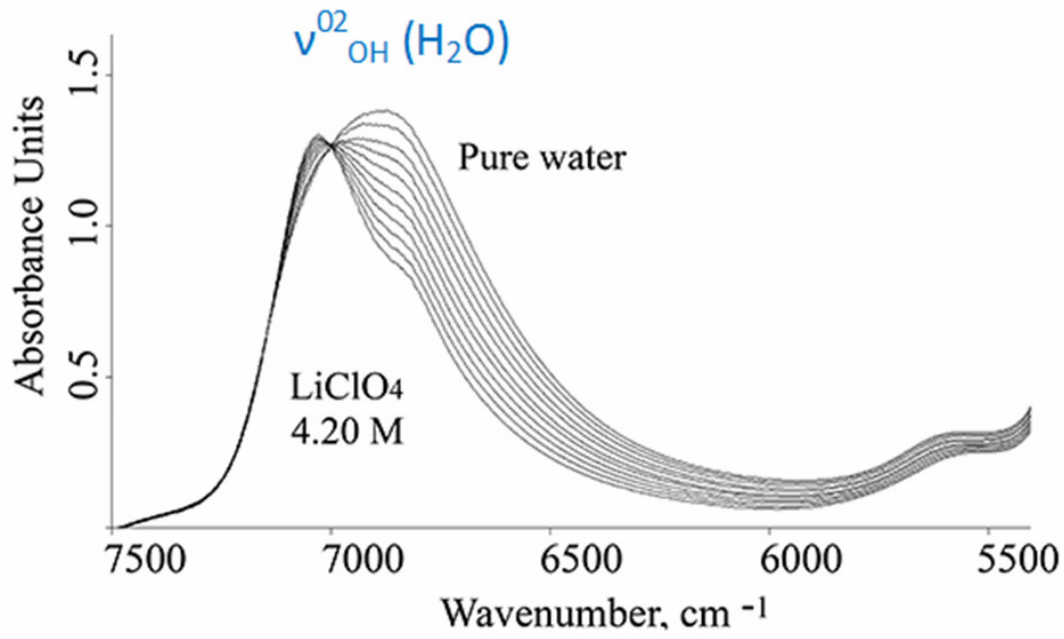


Рис. 3.4. БИК спектры воды и водных растворов перхлората лития. Концентрационный шаг 0.42 М.

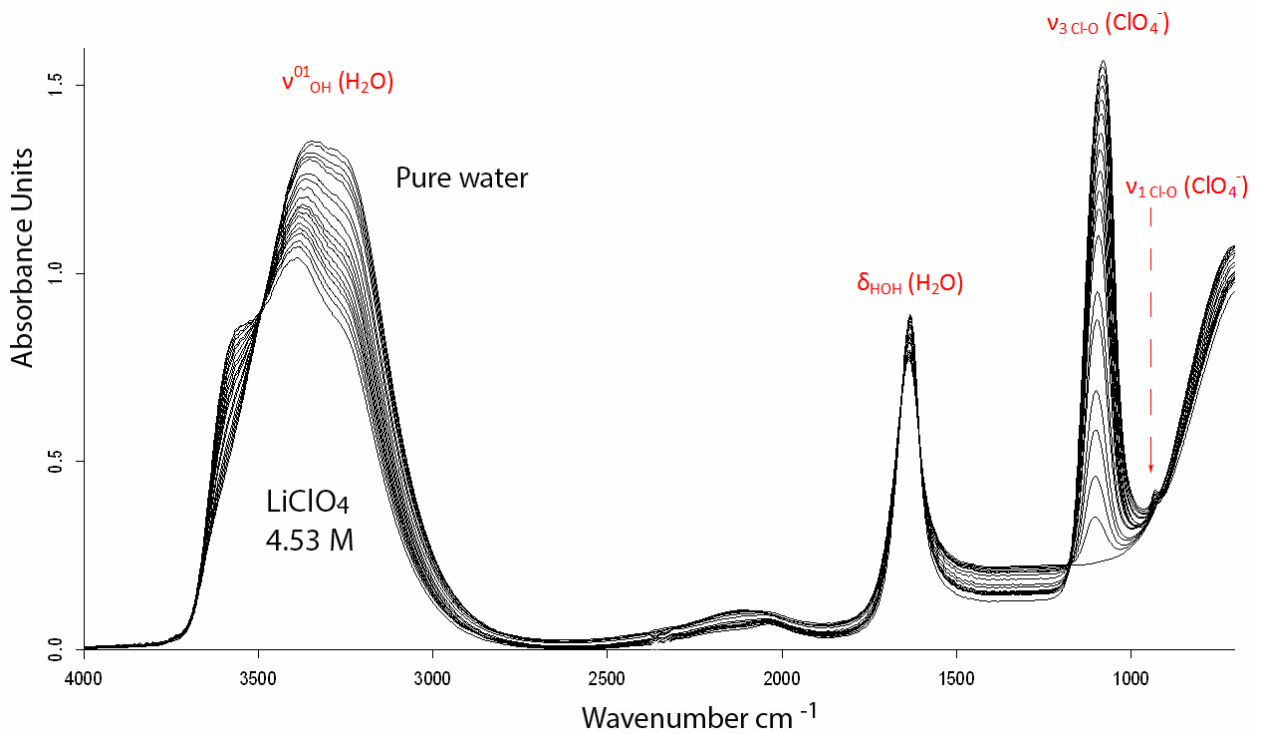


Рис. 3.5. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората лития. Концентрационный шаг 0.23 М.

Максимум полосы поглощения воды  $\nu_{\text{OH}}^{02}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в концентрированных растворах перхлората лития находится на частоте  $7030 \text{ см}^{-1}$ . Из-за большей полуширины полосы чистой воды, ее максимум определяется менее точно и фиксируется на частоте  $6850 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 3.4 видно, что по мере концентрирования раствора: поглощение на  $7030 \text{ см}^{-1}$  возрастает, на  $6850 \text{ см}^{-1}$  уменьшается и проявляется полоса при  $6806 \text{ см}^{-1}$ . В НПВО спектрах в области частот  $3800 - 2900 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные ОН колебания основного тона воды (рис. 3.5). Изменения контура полосы основного тона валентных колебаний аналогичны выше рассмотренным изменениям в области обертона. С увеличением концентрации соли в спектрах водных растворов перхлората лития уменьшается поглощение чистой воды, появляется новая полоса с максимумом  $3560 \text{ см}^{-1}$ , которой не было в спектре чистой воды, и слабая полоса  $3250 \text{ см}^{-1}$ . В области  $2050 - 1500 \text{ см}^{-1}$  с ростом концентрации наблюдается увеличение поглощения полосы деформационных колебаний ОН воды (рис. 3.5).

Измеренные спектральные данные были трансформированы в матрицы данных, пригодные для дальнейшей математической обработки. Из хемометрического анализа этих матриц определены число главных компонент, спектры форм и абстрактные диаграммы распределения этих форм от концентрации (рис. 3.6).

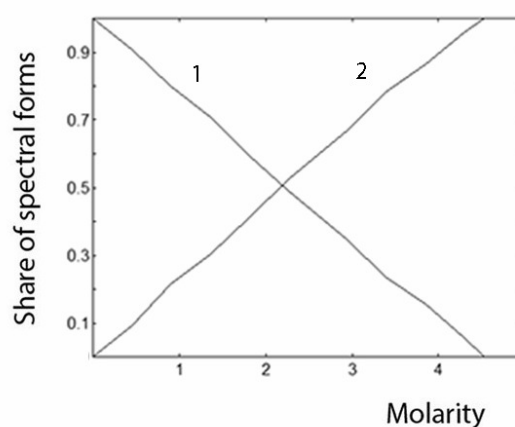
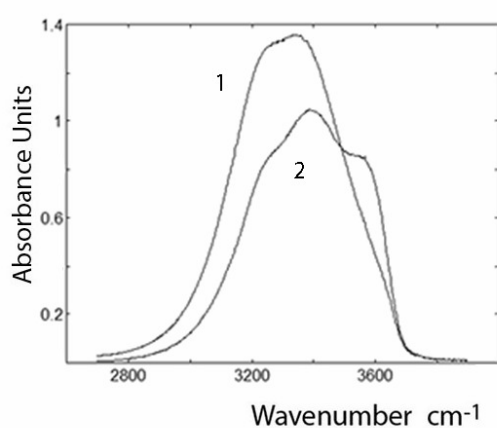
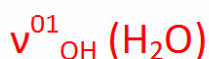
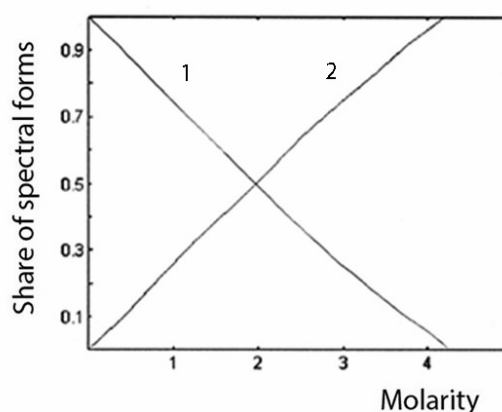
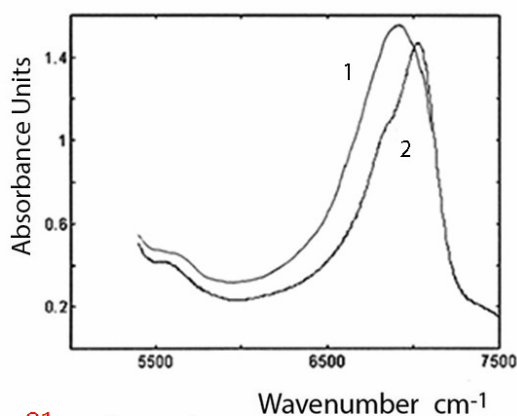
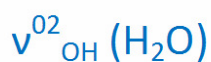


Рис.3.6. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората лития в областях валентных колебаний воды: обертона (сверху) и основного тона (снизу). Обозначения см. в тексте.

Поскольку проанализирована эволюция спектров в области полос поглощения валентных ОН и деформационных колебаний воды, то результаты хемометрического анализа отражают различное состояние молекул воды в системе.

Обнаружено, что для описания изменений наблюдаемых в зависимости от концентрации соли в спектрах растворов перхлората лития достаточно двух главных компонент (табл. 4), соответствующих двум спектральным формам воды (рис. 3.6).

**Таблица 4.** Результаты анализа матрицы данных методом PCA.

Система	Номер главной компоненты	Собственное значение матрицы данных	Дисперсия, описываемая главной компонентой, %	Дисперсия, описываемая суммой главных компонент, %
LiClO <sub>4</sub> – H <sub>2</sub> O	1	5,49 · 10 <sup>2</sup>	99,559	99,559
	2	2,43 · 10 <sup>0</sup>	0,440	100
	3	1,29 · 10 <sup>-3</sup>	0	100
	4	1,17 · 10 <sup>-4</sup>	0	100
	5	4,17 · 10 <sup>-5</sup>	0	100

В спектрах растворов перхлората лития наблюдается изобестическая точка на частоте 7100 см<sup>-1</sup> (рис. 3.4) и 3500 см<sup>-1</sup> (рис. 3.5). Для установления наличия изобестической точки используются значения дисперсии оптической плотности в изученном спектральном диапазоне (рис. 3.7). Число факторов, которые определяют дисперсию оптической плотности, были вычислены по методу главных компонент. Это число равно числу спектральных форм, присутствующих в растворе. Дисперсия постоянной величины равна нулю. Следовательно, в изобестической точке дисперсия и стандартное отклонение должны быть равны нулю. Это свойство дисперсии было использовано для установления наличия изобестической точки и как следствие, числа факторов, которые определяют дисперсию общего изменяемого свойства.

Расчет дисперсии необходим на том основании, что при обработке данных когда не известен уровень шума, вводится как можно больше компонент, чтобы лучше описать процессы в системе, т.е. описать с наименьшей остаточной дисперсией.

Каждая серия содержала 10 растворов различных концентраций и регистрировалась трижды, чтобы определить стандартное отклонение из-за изменения концентрации растворов:

$$(\text{STD}_{\text{conc}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_i - \mu)^2}),$$

где  $A_i$  - ряд оптических плотностей растворов при различных концентрациях;  $\mu$  - Оожидание значения поглощения  $A$ ,  
и стандартное отклонение воспроизводимости измерений:

$$(\text{STD}_{\text{repr}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_i - \mu)^2}),$$

где  $A_i$  - ряд значений оптических плотностей измеренных для одной концентрации в трех независимых экспериментах, т.е. воспроизводимость;  $\mu$  ожидание значения поглощения  $A$ .

Итак, на рис. 3.7 видно, что для раствора перхлората лития дисперсия в области  $7100 \text{ см}^{-1}$  находится в пределах случайной ошибки. Следовательно, можно говорить о наличии изобестической точки при изменении концентрации электролита. Таким образом, наблюдаемые изменения спектров могут быть описаны с помощью взаимопревращения двух спектральных форм.

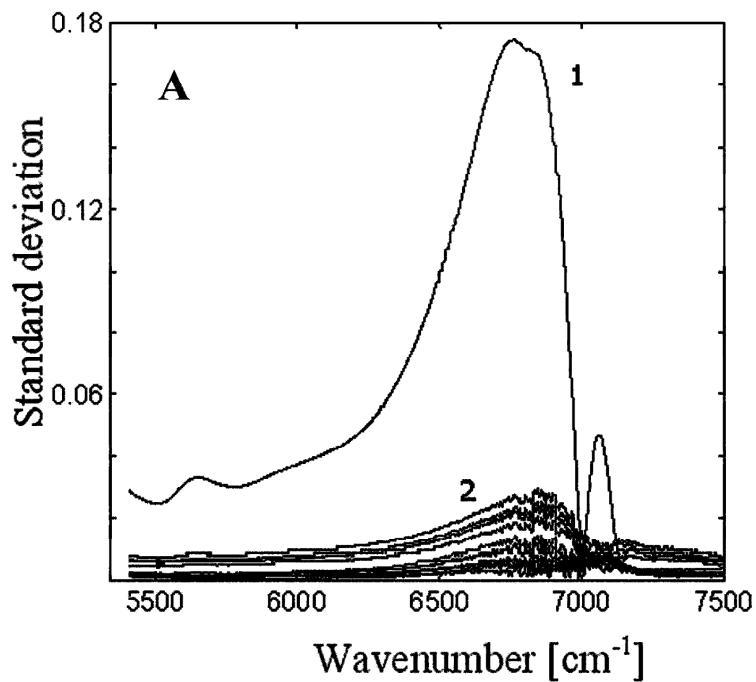


Рис. 3.7. Диаграмма дисперсии оптической плотности для растворов перхлората лития. Линия 1 - стандартное отклонение из-за изменения концентрации растворов ( $\text{STD}_{\text{conc}}$ ) между различными измерениями серий, линия 2 - стандартное отклонение воспроизводимости измерений ( $\text{STD}_{\text{repr}}$ ) внутри одной серии для различных длин волн.

Найдено, что линия 1 на рис. 3.6 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 доля ее увеличивается вплоть до насыщения.

На основании данных методов криоскопии известно, что из насыщенного раствора при 25° С кристаллизуется тригидрат перхлората лития. Из рентгеноструктурного анализа тригидрата [128] известно, что в кристалле ион лития окружен шестью молекулами воды. Таким образом, мы предполагаем, что в системе перхлорат лития – вода с увеличением концентрации соли окружение иона лития не меняется. Это объясняет всего две спектральные формы воды в растворе: чистая вода, т.е. не связанная с ионами, и вода связанная с ионами (т.е. сначала в акваионе лития и затем в сиботактической группе тригидрата перхлората лития).

Как видно на рис. 3.6, пересечение двух спектральных форм происходит при концентрации близкой к эвтектической. До эвтектического состава в растворе изначально присутствуют акваированные ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{ClO}_4^-$ , по мере увеличения концентрации начинают зарождаться сольватно-разделенные ионные пары  $\text{Li}^+\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\text{ClO}_4^-$ , а после эвтектики доминируют сиботактические группы на основе этих пар.

Рассмотрим теперь состояние иона  $\text{ClO}_4^-$  в системе.

Ион  $\text{ClO}_4^-$  имеет валентные антисимметричные ( $\nu_3$ ) и полносимметричные ( $\nu_1$ ) колебания Cl-O (рис. 3.8). С ростом концентрации соли в растворе происходит увеличение поглощения полосы  $\nu_3$ , ее уширение и сдвиг положения максимума в низкочастотную область. Кроме того, с определенной концентрации появляется полоса  $\nu_1$  (Cl-O) с максимумом  $\sim 930 \text{ см}^{-1}$ . Причиной возникновения полосы  $\nu_1$  (Cl-O) в водных растворах перхлоратов является искажение структуры тетраэдра  $\text{ClO}_4^-$ . Теоретически, полносимметричные валентные колебания тетраэдрических молекул запрещены в ИК спектрах. Поэтому, до тех пор, пока ион  $\text{ClO}_4^-$  сохраняет

структуру правильного тетраэдра в ИК спектре не наблюдается полоса  $\nu_1$  (Cl-O). Искажение структуры молекулы или иона снимает этот запрет. При понижении симметрии иона  $\text{ClO}_4^-$  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  $\nu_3$  (Cl-O) на две составляющие, а до  $C_{2v}$  – на три [129].

В результате моделирования контура полосы  $\nu_3$  (Cl-O) составляющими, получено, что в разбавленных растворах достаточно одной гауссовой полосы, в концентрированных растворах – двух (рис. 3.9). Количество составляющих подтверждается анализом вторых производных контура спектра в области антисимметричных и полносимметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  (рис. 3.10).

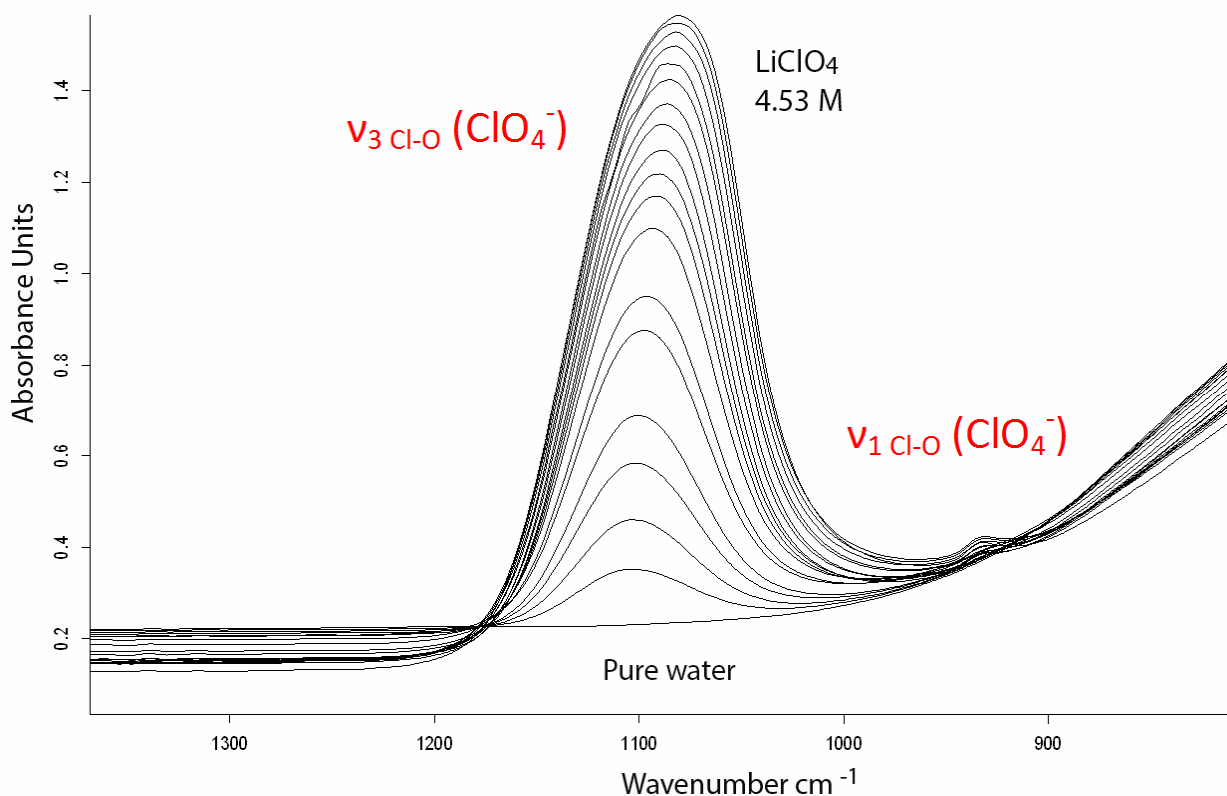


Рис. 3.8. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората лития в области валентных антисимметричных ( $\nu_3$ ) и полносимметричных ( $\nu_1$ ) колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ .

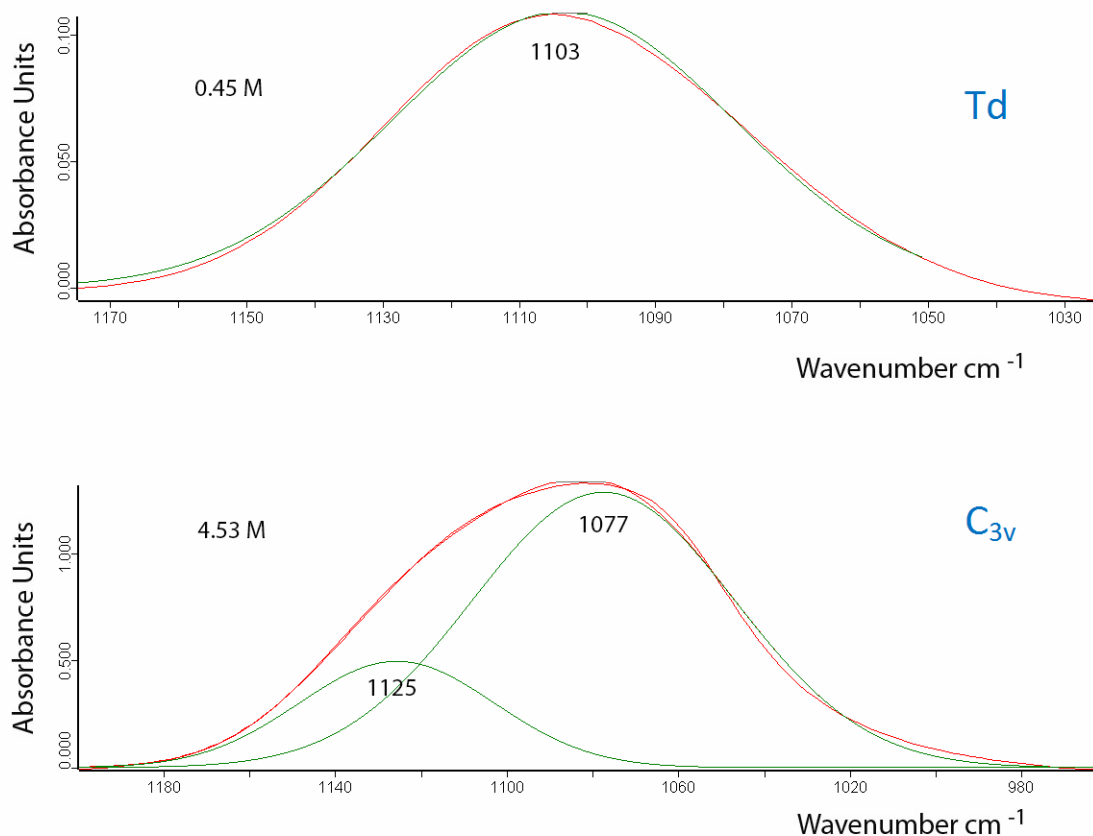


Рис. 3.9. Моделирование контура полосы антисимметричного колебания иона  $\text{ClO}_4^- \nu_3$  (Cl-O) составляющими для растворов перхлората лития (0.45 M и 4.53 M).

Кроме того, полосы  $\nu_1$  и  $\nu_3$  (рис. 3.8) были проанализированы методами PCA и MCR-ALS. Получены три спектральные формы (рис. 3.11): 1 – форма чистой воды, 2 и 3 – формы  $\text{ClO}_4^-$  иона. Доля одной формы сначала увеличивается, затем уменьшается, доля другой формы увеличивается с ростом концентрации.



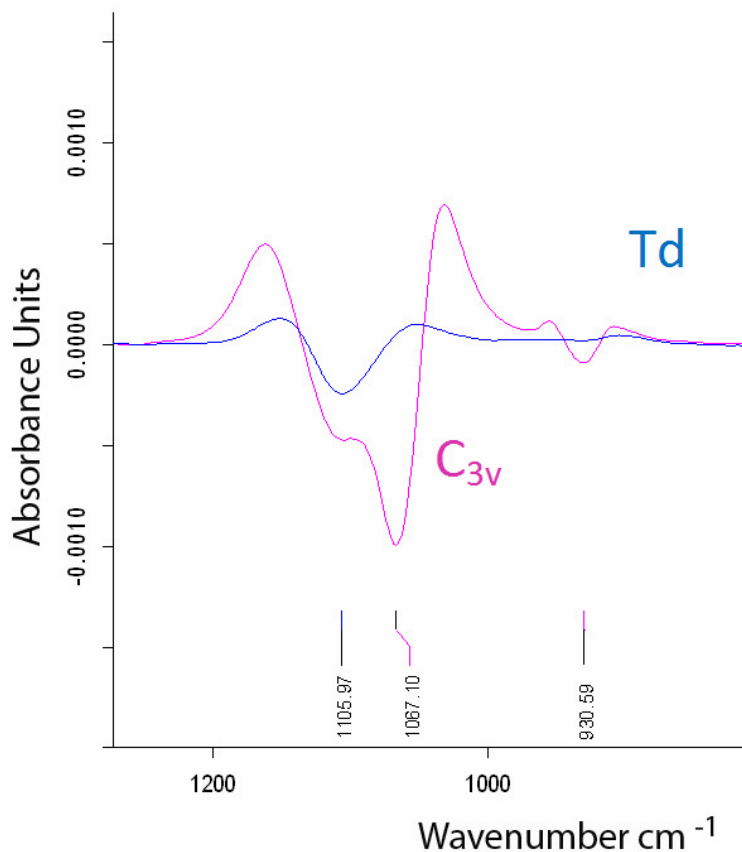


Рис. 3.10. Вторые производные контура спектра в области антисимметричных и полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  (0.45 M - Td и 4.53 M -  $\text{C}_{3v}$ ).

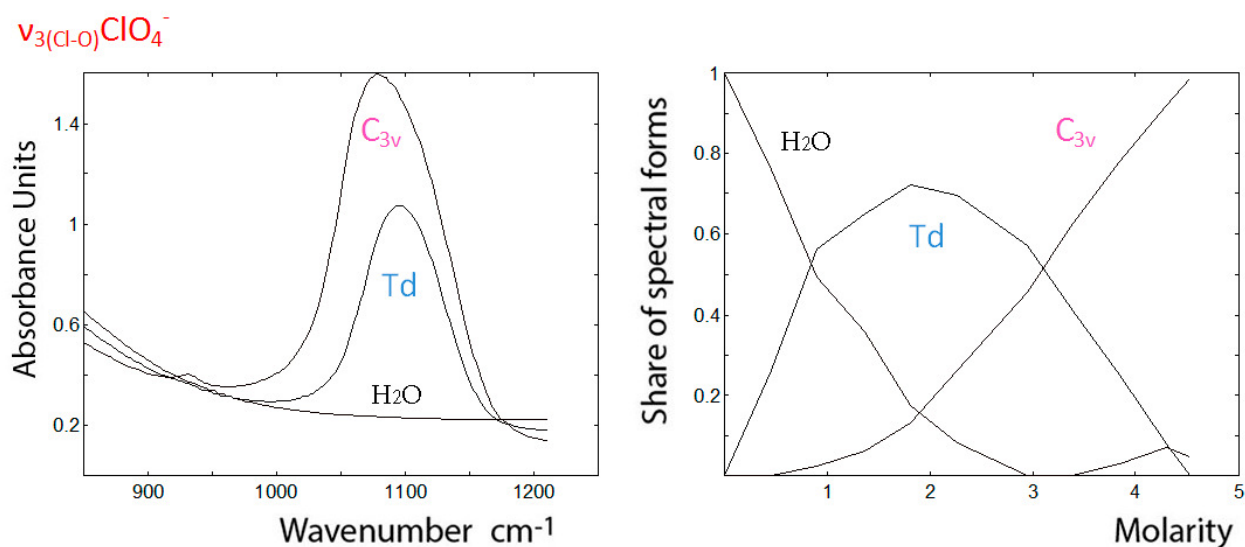


Рис. 3.11. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората лития

в НПВО спектрах в областях валентных антисимметричных и симметричных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ . Обозначения см. в тексте.

Нами были измерены спектры КР в областях проявления полос валентного ассиметричного и полносимметричного колебаний Cl-O ( $\nu_3^{\text{as}}(\text{Cl-O})$  и  $\nu_1^{\text{s}}(\text{Cl-O})$ , соответственно) и деформационного колебания  $\delta(\text{OClO})$  иона  $\text{ClO}_4^-$  (рис. 3.12). Спектры преобразованы в матрицы экспериментальных спектральных данных и обработаны хемометрическим анализом (рис. 3.13). Преимущество КР- спектроскопии заключается в том, что нам удалось рассмотреть полосы валентных и деформационных колебаний иона  $\text{ClO}_4^-$  и сопоставить результат с данными, полученными из ИК- спектроскопии. Если в ИК спектрах мы имели интенсивную полосу  $\nu_3$  и слабую полосу  $\nu_1$ , то в КР спектрах - малоинтенсивную полосу  $\nu_3$  и очень интенсивную  $\nu_1$ .

По данным хемометрического анализа КР спектров получены также две формы  $\text{ClO}_4^-$  иона (рис. 3.13). Аналогично, доля первой сначала растет, затем убывает, а доля второй увеличивается вплоть до насыщения.

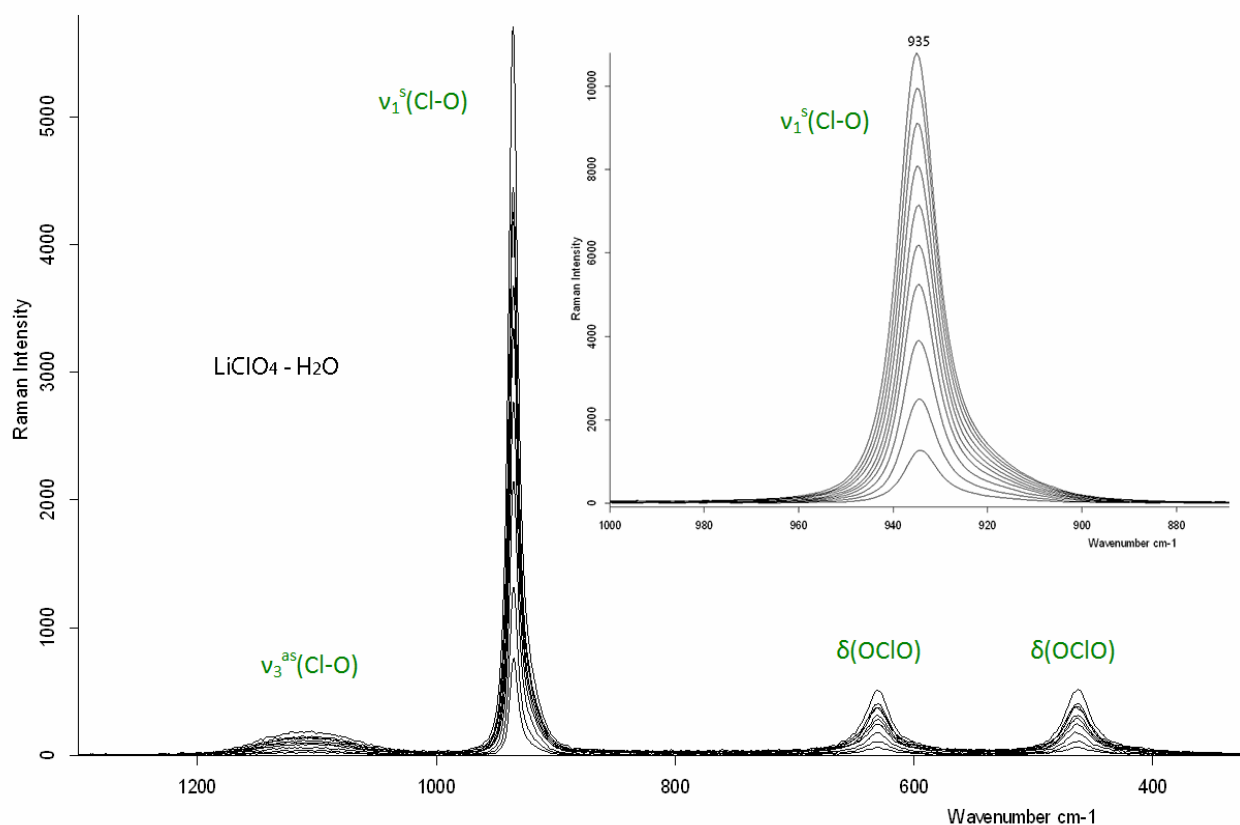


Рис. 3.12. КР спектры водных растворов перхлората лития. Концентрационный шаг 0.45 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 4.5 М.

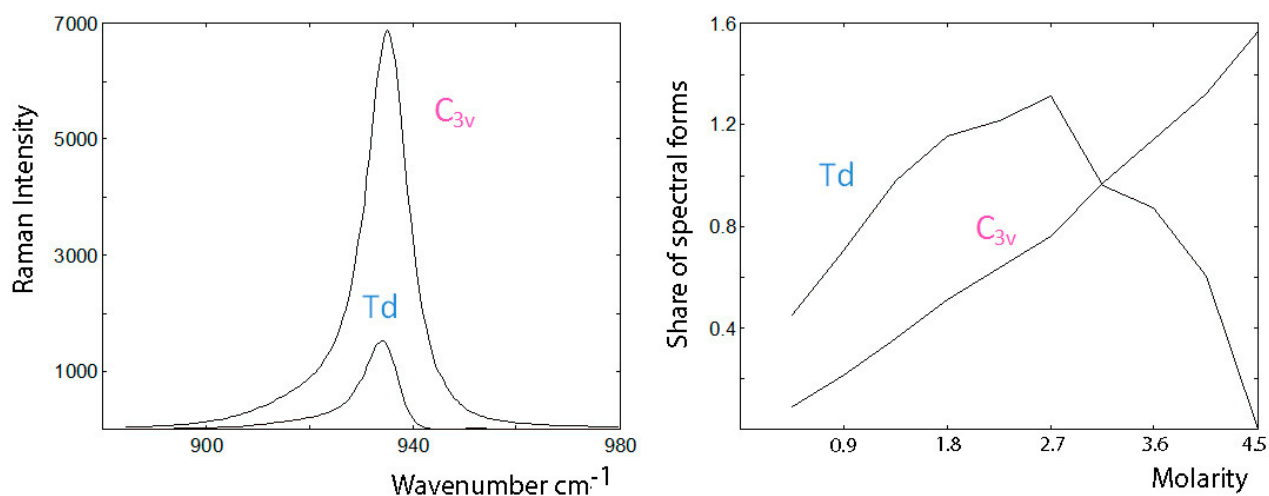


Рис. 3.13. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората лития в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  в КР спектре. Обозначения см. в тексте.

Таким образом, в очень разбавленных растворах ион  $\text{ClO}_4^-$  существует в виде правильного тетраэдра, окруженного молекулами воды (рис. 3.14). С ростом концентрации симметрия его искажается до  $\text{C}_{3v}$  (рис. 3.15). Что совпадает с результатами рентгеноструктурного анализа кристаллического  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [128]. Таким образом, в системе существуют свободный ион  $\text{ClO}_4^-$  и ион  $\text{ClO}_4^-$  в симботактической группе  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.14 и 3.15).

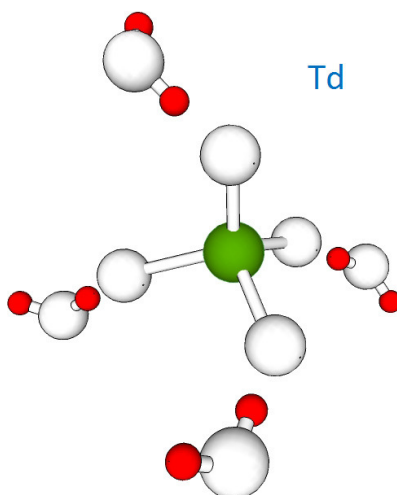


Рис. 3.14. Ион  $\text{ClO}_4^-$  окруженный молекулами воды. Симметрия –  $T_d$ .

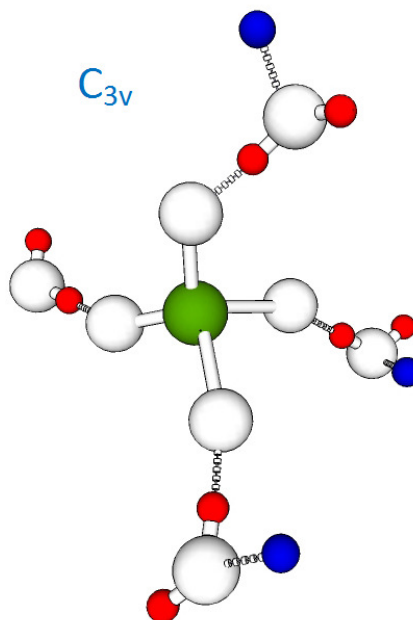


Рис. 3.15. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактической группе на основе тригидрата перхлората лития. Симметрия –  $C_{3v}$ .

Таким образом, с нашей точки зрения, в разбавленном растворе доминирует структура чистой воды, акватированные ионы  $\text{Li}^+$ , свободные ионы  $\text{ClO}_4^-$ . С ростом концентрации в системе образуются и накапливаются ассоциаты, состоящие из ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и молекул воды (сиботактические группы).

Важно отметить, что концентрационные области спектральных изменений на различных полосах, полученных различными методами в различных спектральных областях одинаковые. Что подтверждает правильность наших рассуждений и существование сиботактических групп в растворах.

### 3.2.2. Система $\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

На рис. 3.16 представлена политерма растворимости перхлората натрия. Видно, что до эвтектики доминирует структура воды, как растворителя, а после эвтектики – сначала сиботактической группы дигидрата, затем сиботактической группы моногидрата перхлората натрия.

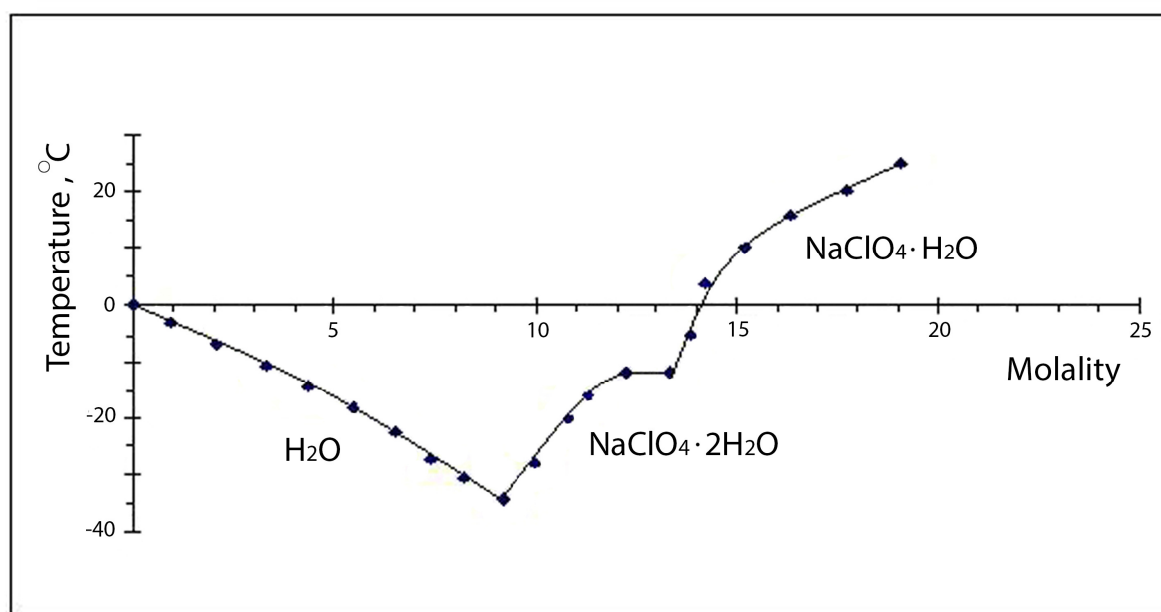


Рис. 3.16. Политерма растворимости перхлората натрия.

Были измерены спектры поглощения в области первого обертона воды (рис. 3.17) и спектры нарушенного полного внутреннего отражения в ИК области (рис. 3.18).

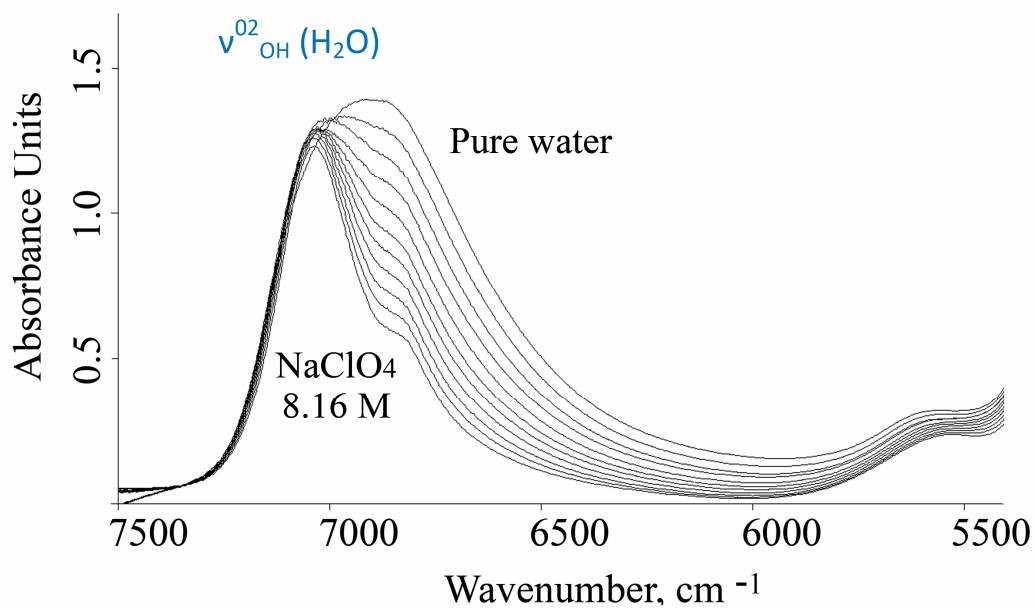


Рис. 3.17. БИК спектры воды и водных растворов перхлората натрия. Концентрационный шаг 0.82 M.

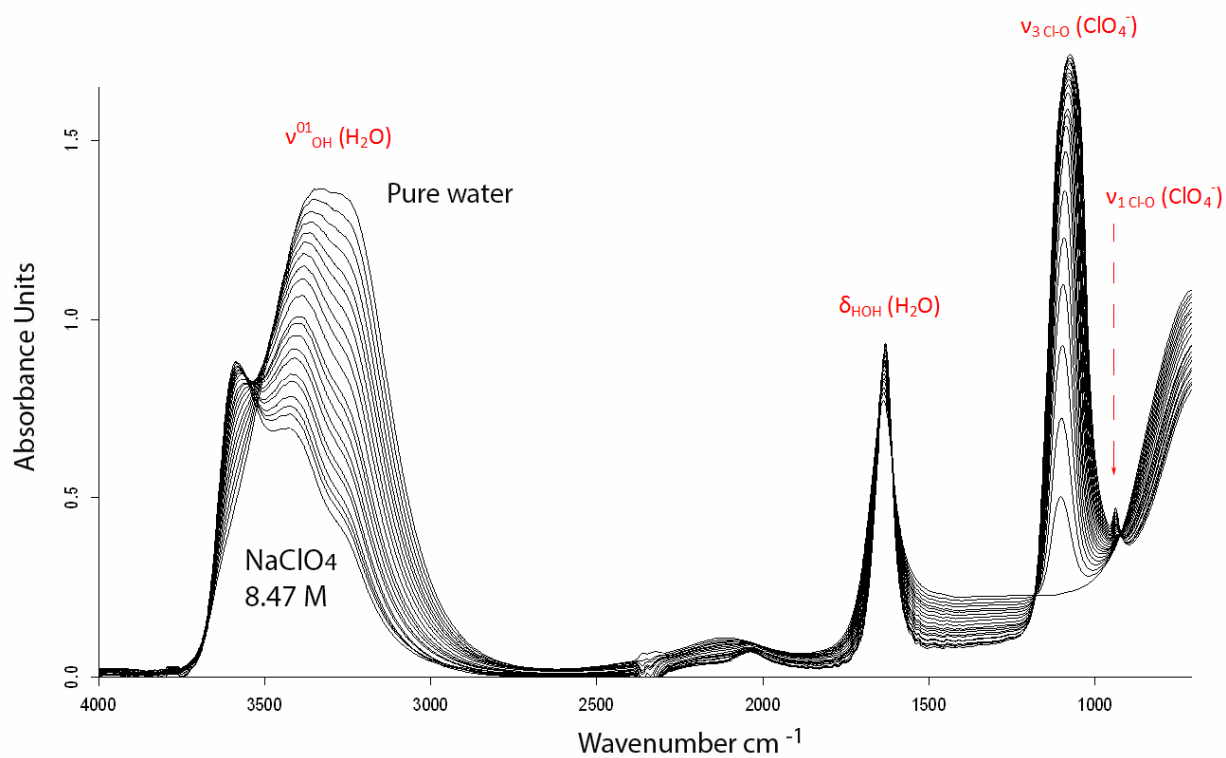


Рис. 3.18. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората натрия. Концентрационный шаг 0.42 M.

Аналогично системе  $\text{LiClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , максимум полосы поглощения воды в концентрированных растворах перхлората натрия находится на частоте  $7030 \text{ см}^{-1}$ , максимум полосы чистой воды фиксируется на частоте  $6850 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 3.17 видно, что по мере концентрирования соли: поглощение на  $7030 \text{ см}^{-1}$  возрастает, на  $6850 \text{ см}^{-1}$  уменьшается и проявляется полоса  $6828 \text{ см}^{-1}$ . В области частот  $3800 - 2900 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные ОН колебания основного тона воды (рис. 3.18). Изменения контура полосы основного тона валентных колебаний аналогичны рассмотренным изменениям в области обертона. С увеличением концентрации соли в спектрах водных растворов перхлората натрия уменьшается поглощение чистой воды, появляется новая полоса с максимумом  $3565 \text{ см}^{-1}$ , которой не было в спектре чистой воды, и слабая полоса  $3250 \text{ см}^{-1}$ . В области  $2050 - 1500 \text{ см}^{-1}$  с ростом концентрации наблюдается увеличение поглощения полосы деформационных колебаний ОН воды (рис. 3.18).

Измеренные спектральные данные были трансформированы в матрицы данных, пригодные для дальнейшей математической обработки. Из хемометрического анализа этих матриц определены число главных компонент (табл. 5), спектры форм и абстрактные диаграммы распределения этих форм от концентрации.

**Таблица 5.** Результаты анализа матриц спектральных данных методом РСА.

Система	Номер главной компоненты	Собственное значение матрицы данных	Дисперсия, описываемая главной компонентой, %	Дисперсия, описываемая суммой главных компонент, %
$\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	1	$3,77 \cdot 10^2$	98,279	98,279
	2	$6,58 \cdot 10^0$	1,714	99,993
	3	$2,65 \cdot 10^{-2}$	0,007	99,999
	4	$1,52 \cdot 10^{-3}$	0	100
	5	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0	100

В спектрах растворов перхлората натрия изобестическая точка отсутствует.

На рис. 3.19 изображена дисперсия оптической плотности раствора перхлората натрия. В данном случае дисперсия на длине волны  $7100 \text{ cm}^{-1}$  превышает дисперсию, обусловленную случайной ошибкой. Таким образом, изобестической точки нет и в системе должно быть строго больше двух спектральных форм.

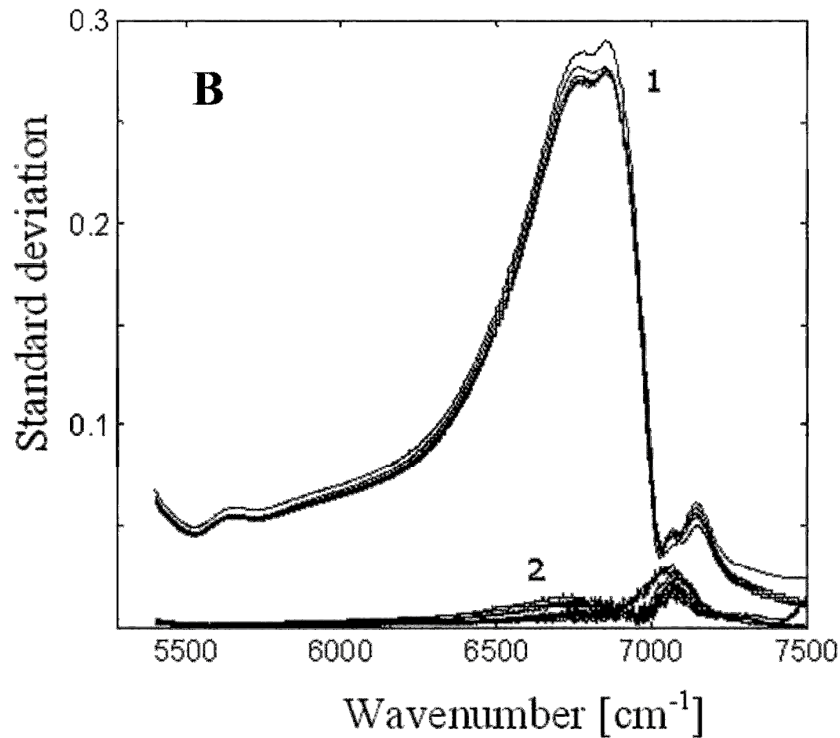


Рис. 3.19. Диаграмма дисперсии оптической плотности для растворов перхлората натрия. Линия 1 - стандартное отклонение из-за изменения концентрации растворов ( $STD_{\text{conc}}$ ) между различными измерениями серий, линия 2 - стандартное отклонение воспроизводимости измерений ( $STD_{\text{repr}}$ ) внутри одной серии для различных длин волн.

Результаты деконволюции матриц экспериментальных данных представлены на рис. 3.20. Из их анализа следует, что линия 1 относится к спектральной форме, наиболее скоррелированной со спектром чистой воды, доля этой формы падает с ростом концентрации. Линия 3 относится к спектральной форме наиболее скоррелированной со спектром самого концентрированного раствора в серии.



Доля этой формы увеличивается вплоть до насыщения. Линия 2 относится к промежуточной форме воды. Доля ее сначала растет, затем падает.

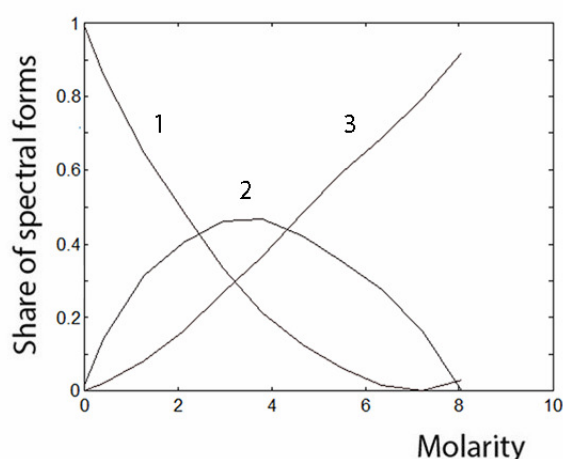
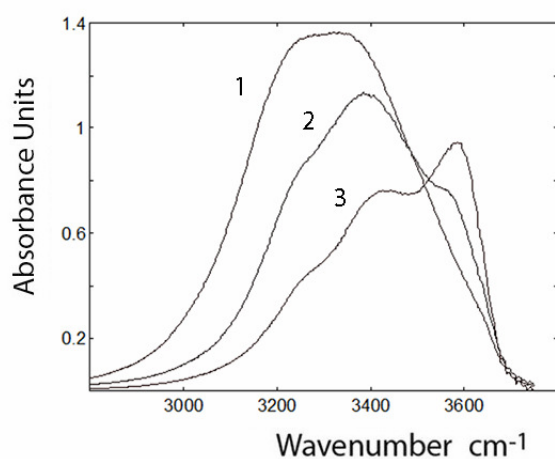
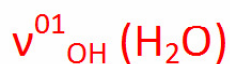
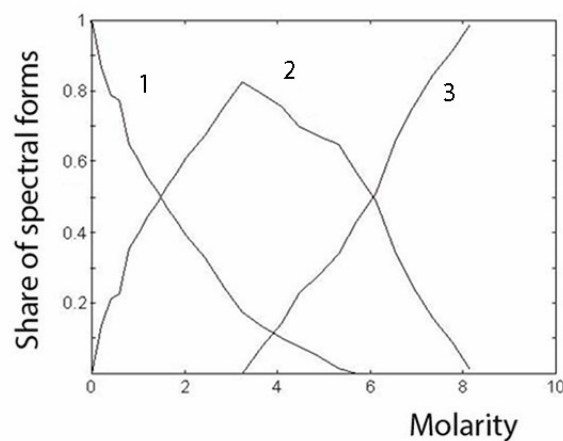
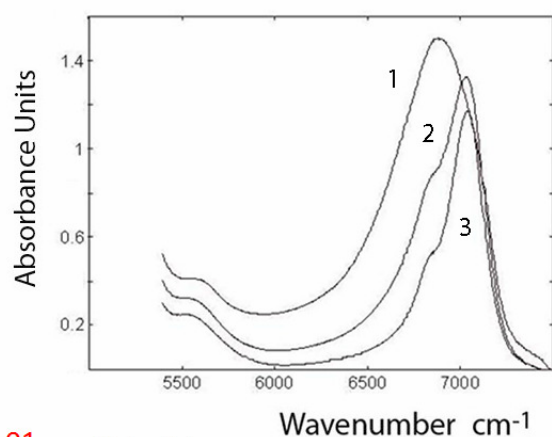
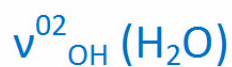


Рис.3.20. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората натрия в областях валентных колебаний воды: обертона (сверху) и основного тона (снизу). Обозначения см. в тексте.

С нашей точки зрения, в разбавленном растворе и области доминирования дигидратной структуры катион натрия окружен шестью молекулами воды. В области доминирования моногидрата ион  $\text{Na}^+$  окружен двумя молекулами воды и четырьмя ионами  $\text{ClO}_4^-$  [130].

Таким образом, в системе присутствуют чистая вода, вода в акваионе и в сиботактической группе на основе дигидрата перхлората натрия, вода в сиботактической группе на основе моногидрата. Появление третьей спектральной формы воды обусловлено изменением качественного состава окружения иона  $\text{Na}^+$  и как следствие различным состоянием молекул воды в различных сиботактических группах.

Для  $\text{ClO}_4^-$  иона по данным моделирования контура полосы  $\nu_3$  получено, что она в разбавленных растворах не расщепляется, затем с увеличением концентрации расщепляется на две составляющие, и наконец, в концентрированных растворах – на три (рис. 3.21, 3.22). Методом вторых производных получен аналогичный результат (рис. 3.23). Хемометрический анализ ИК НПВО спектров дал 4 спектральные формы, одна из которых чистая вода, три других - формы  $\text{ClO}_4^-$  иона, которые сменяют друг друга по мере увеличения концентрации раствора (рис. 3.24). В очень разбавленных растворах ион  $\text{ClO}_4^-$  существует в виде правильного тетраэдра (рис. 3.14). С ростом концентрации накапливаются ионы  $\text{ClO}_4^-$  с  $C_{3v}$  симметрией (две составляющие контура  $\nu_3$ ), доля которых сначала растет, потом падает (рис. 3.24, 3.25). И, наконец, вплоть до насыщенного раствора накапливаются ионы  $\text{ClO}_4^-$  с  $C_{2v}$  симметрией (три составляющие контура  $\nu_3$ ) (рис. 3.24, 3.26).

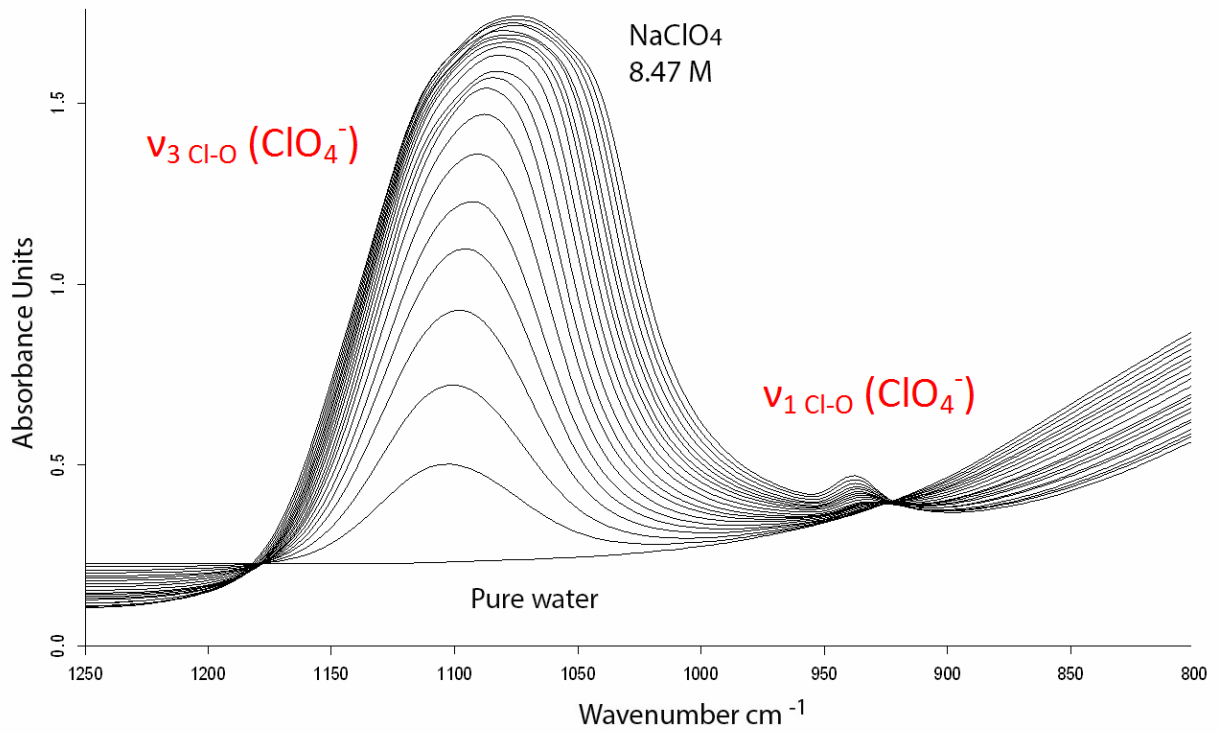


Рис. 3.21. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората натрия в области валентных антисимметричных ( $\nu_3$ ) и полносимметричных ( $\nu_1$ ) колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ .

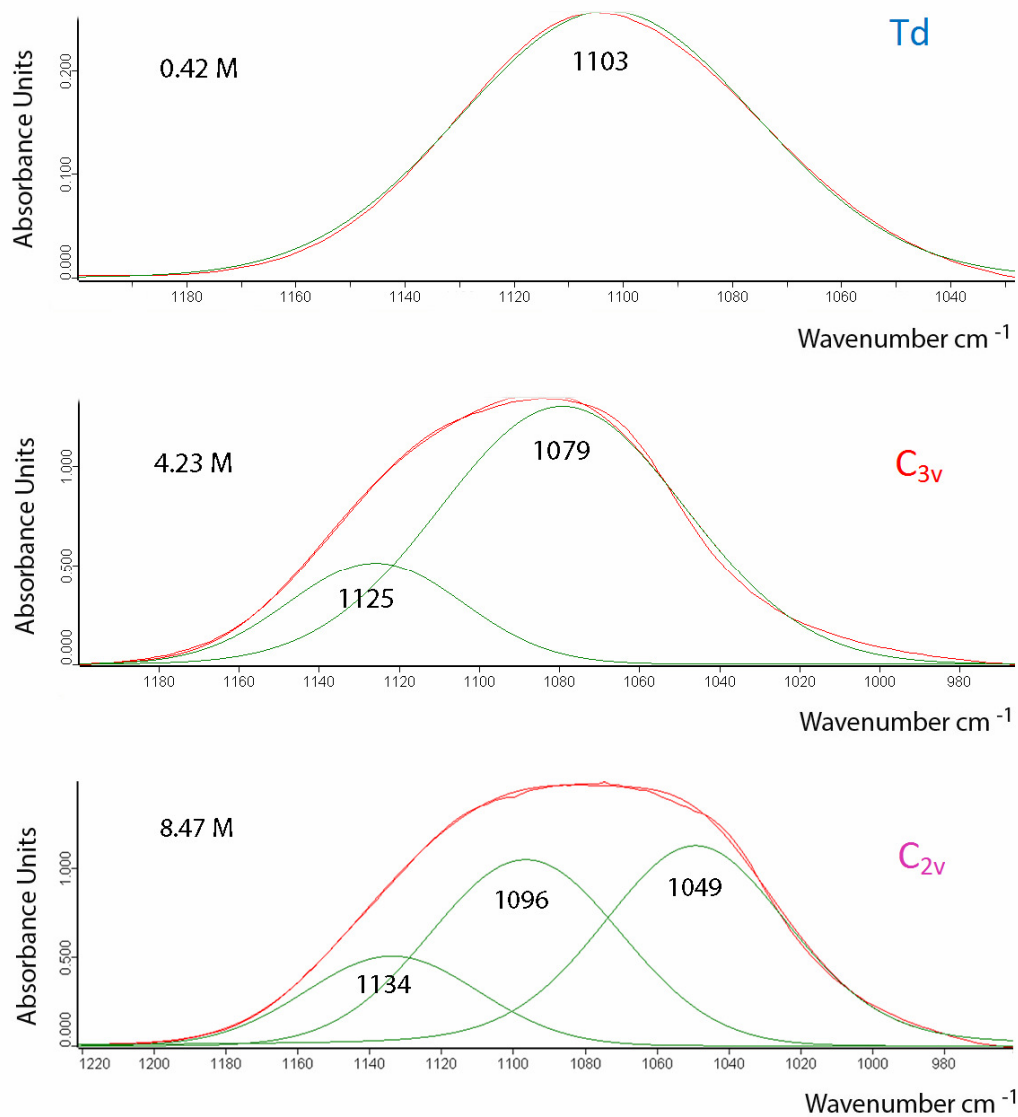


Рис. 3.22. Моделирование контура полосы антисимметричного колебания иона  $\text{ClO}_4^- \nu_3$  (Cl-O) составляющими для растворов перхлората натрия (0.42 М, 4.23 М и 8.47 М).

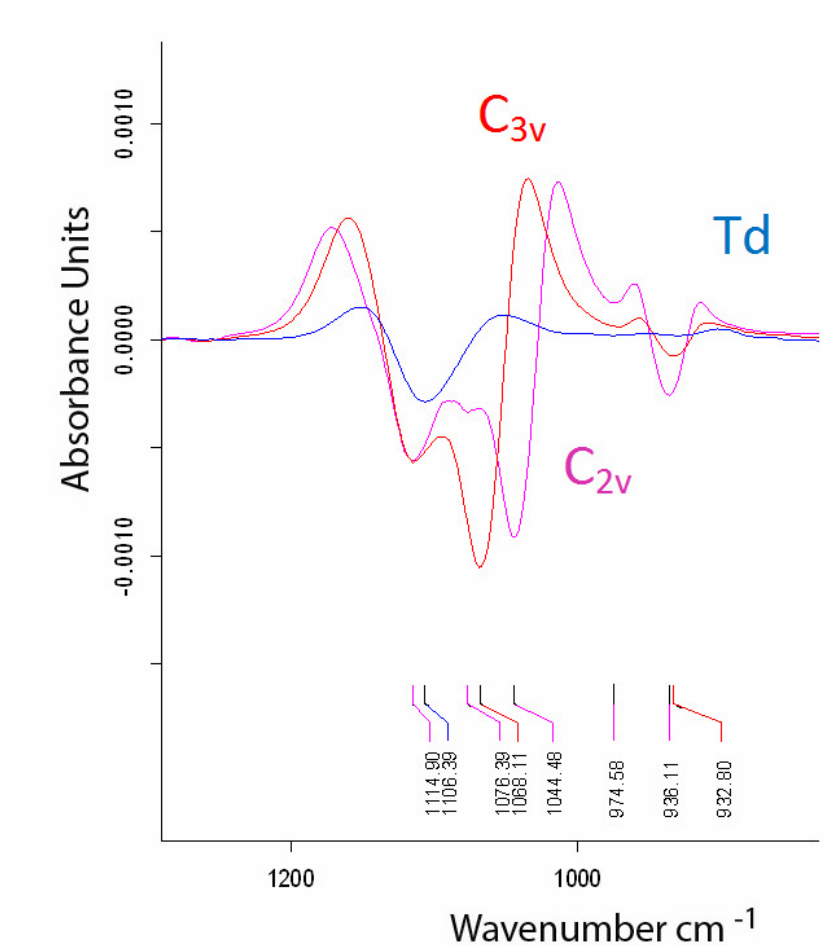


Рис. 3.23. Вторые производные контура спектра в области антисимметричных и полносимметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  (0.42 M - Td, 4.23 M -  $\text{C}_{3v}$  и 8.47 M -  $\text{C}_{2v}$ ).

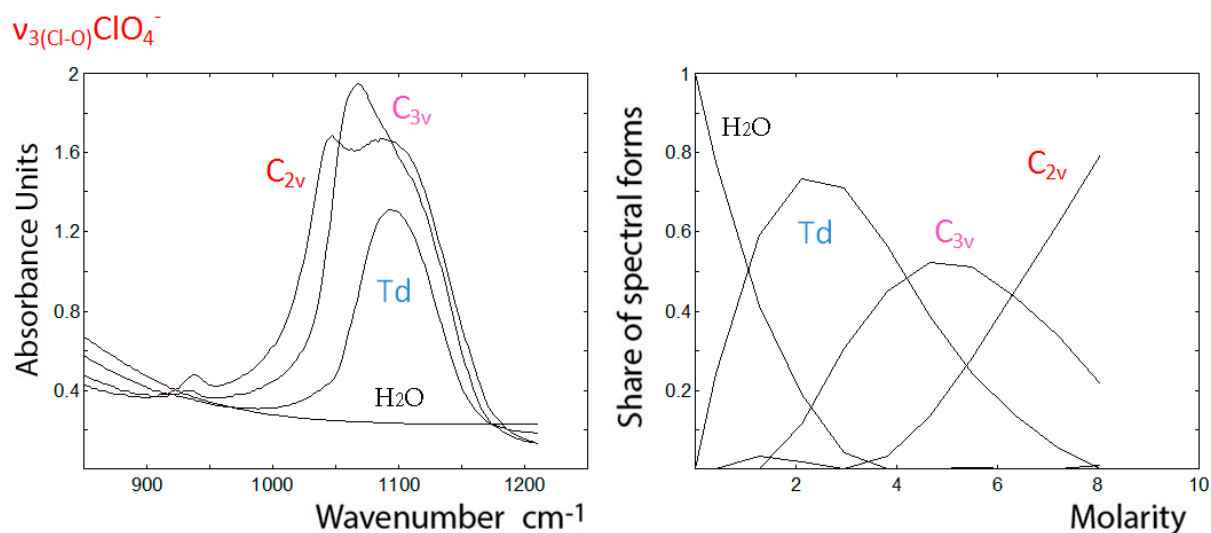


Рис. 3.24. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората натрия в НПВО спектрах в областях валентных антисимметричных и симметричных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ . Обозначения см. в тексте.

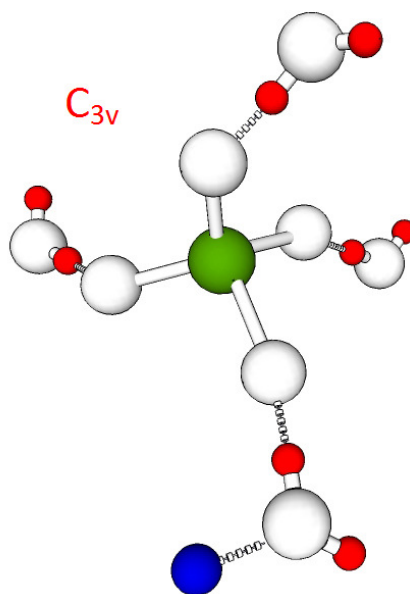


Рис. 3.25. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактической группе на основе дигидрата перхлората натрия. Симметрия –  $\text{C}_{3v}$ .

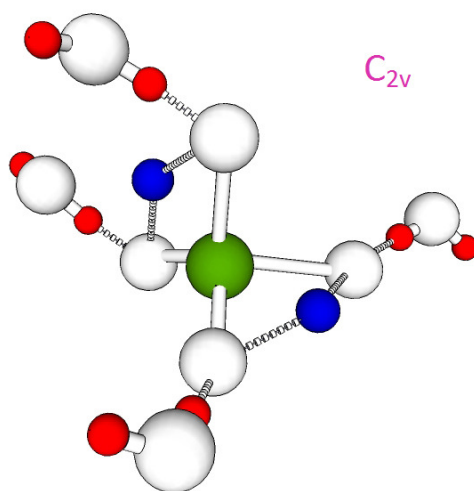


Рис. 3.26. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в синботактической группе на основе моногидрата перхлората натрия. Симметрия –  $C_{2v}$ .

Результаты обработки КР спектров (рис. 3.27, 3.28) согласуются с полученными из ИК спектроскопии данными и подтверждают наши предположения о том, что в системе есть свободный  $\text{ClO}_4^-$ , в составе синботактической группы дигидрата и в составе синботактической группы моногидрата перхлората натрия.

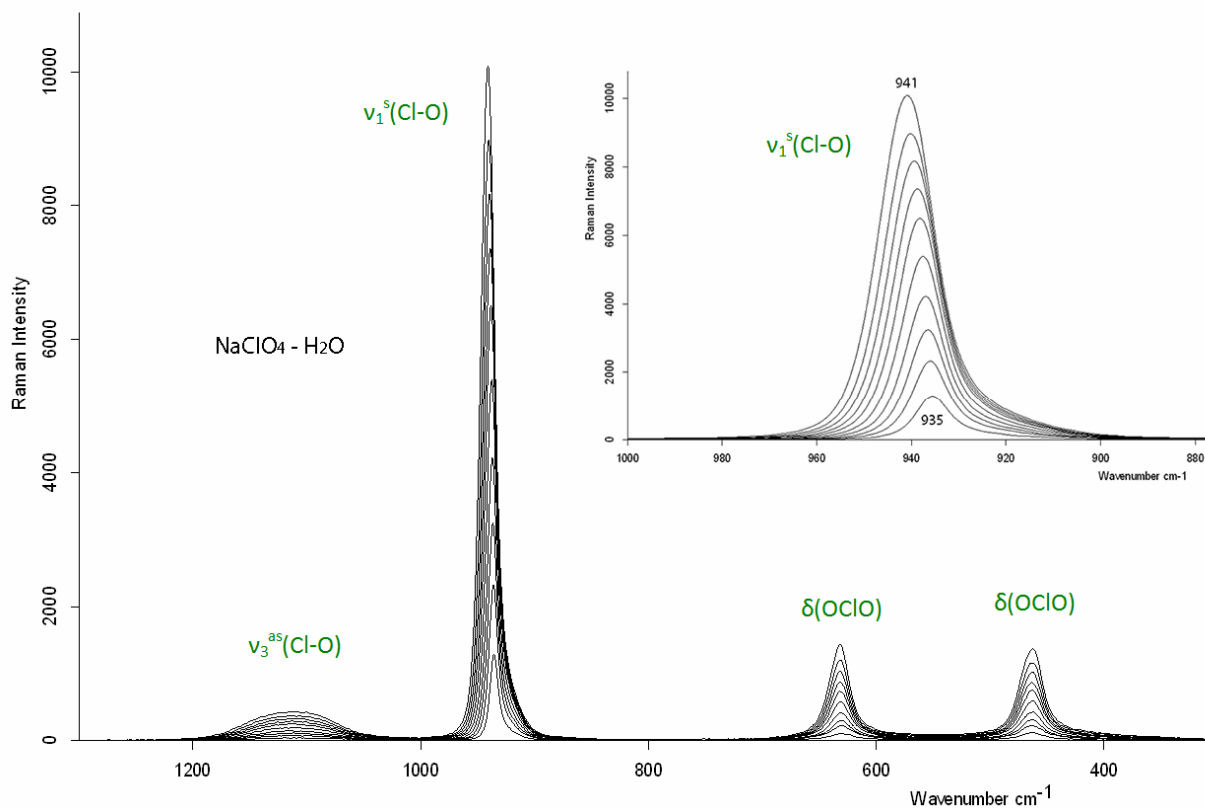


Рис. 3.27. КР спектры водных растворов перхлората натрия. Концентрационный шаг 0.85 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 8.47 М.

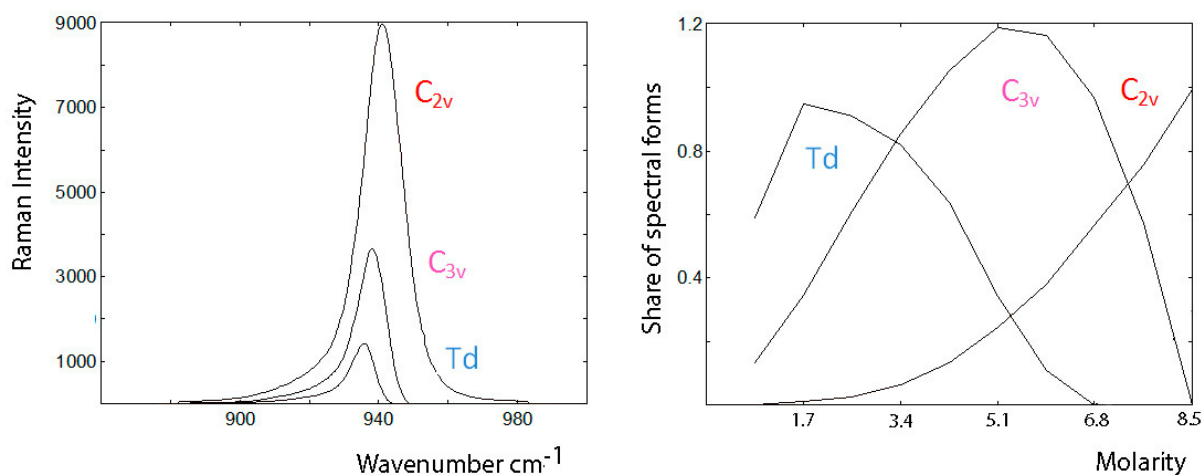


Рис. 3.28. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората натрия в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  в КР спектре. Обозначения см. в тексте.

Таким образом, если в системе  $\text{LiClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  после эвтектики раствор был структурнооднороден, то в системе  $\text{NaClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  после эвтектики наблюдается структурная микронеоднородность, т.е. последовательный переход симботактических групп дигидрата перхлората натрия в симботактические группы моногидрата.

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

Вторая группа представлена перхлоратами кальция, стронция, бария и магния, цинка, кадмия. Первая подгруппа подробно рассмотрена на примере перхлората кальция.



Для водных растворов перхлоратов щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba) наблюдается такая же картина, как и для перхлората натрия.

На политерме растворимости перхлората кальция в интервале температур  $-70 - +40$  °C (рис. 3.29) существуют три ветви кристаллизации воды, гексагидрата и тетрагидрата перхлората кальция. Увеличение концентрации перхлората кальция в доэвтектической концентрационной области ( $m < m_{\text{eut}}$ ,  $m_{\text{eut}} = 4.15$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) приводит к понижению температуры замерзания раствора, при этом из раствора кристаллизуется растворитель - вода. При увеличении концентрации соли в постэвтектической области ( $m > m_{\text{eut}}$ ) эффект меняется на противоположный: температура кристаллизации раствора увеличивается, из раствора при понижении температуры кристаллизуются  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Если добавлять в насыщенный при  $25$  °C раствор перхлората кальция воду, т.е. уменьшать концентрацию соли, то как видно из политермы растворимости по мере увеличения количества растворяемой воды температура замерзания раствора понижается, а из раствора кристаллизуются растворители – кристаллогидраты: сначала  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [131], затем  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Фазовая диаграмма показывает, что, во-первых, вода в растворе электролита не сохраняет своей функции растворителя во всем концентрационном интервале. Во-вторых, перераспределение ролей растворитель - растворенное вещество происходит в области эвтектической концентрации (4.15 м, 3.0 М). И наконец, в растворах перхлората кальция должны наблюдаться структурные трансформации, т.к. при  $25$  °C в растворе существуют три качественно различных концентрационных интервала.

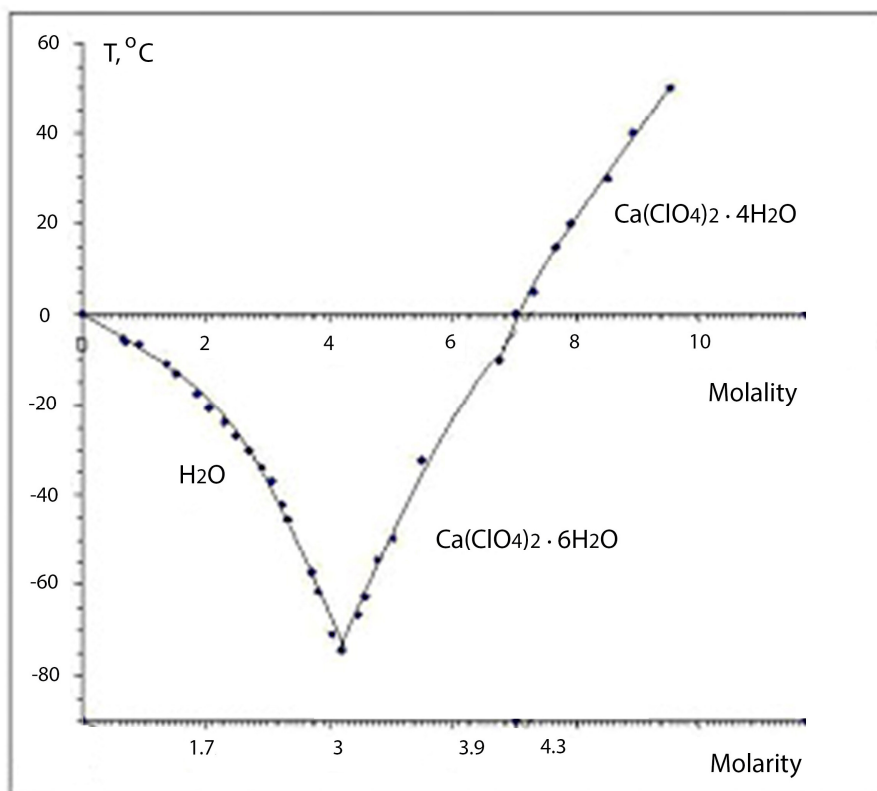


Рис. 3.29. Политерма растворимости перхлората кальция.

На рис. 3.30, 3.31 приведен общий вид спектров водных растворов перхлората кальция в областях обертона  $\nu^{02}_{\text{OH}}$  (рис. 3.30), основного тона валентных колебаний  $\nu^{01}_{\text{OH}}$  и деформационных колебаний молекул воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  (рис. 3.31). Как видно, с увеличением концентрации поглощение чистой воды с максимумом  $6850 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  уменьшается (рис.3.30). Спектр насыщенного раствора представляет сложную полосу с максимумом  $7030 \pm 3 \text{ см}^{-1}$  и плечом  $\sim 6830 \text{ см}^{-1}$ . По мере концентрирования широкая полоса чистой воды переходит в другую полосу для насыщенного раствора. В области частот  $3800\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные О-Н колебания основного тона воды (рис. 3.31). Изменения контура полосы основного тона валентных колебаний аналогичны выше рассмотренным изменениям в области обертона. С увеличением концентрации соли в спектрах водных растворов  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  уменьшается поглощение чистой воды, появляется новая полоса с максимумом  $3565 \text{ см}^{-1}$ , которой не было в спектре чистой воды, и слабая полос

$\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ . В области  $2050\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  с ростом концентрации наблюдается увеличение поглощения полосы деформационных колебаний О-Н воды с сохранением положения максимума  $1627 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3.31).

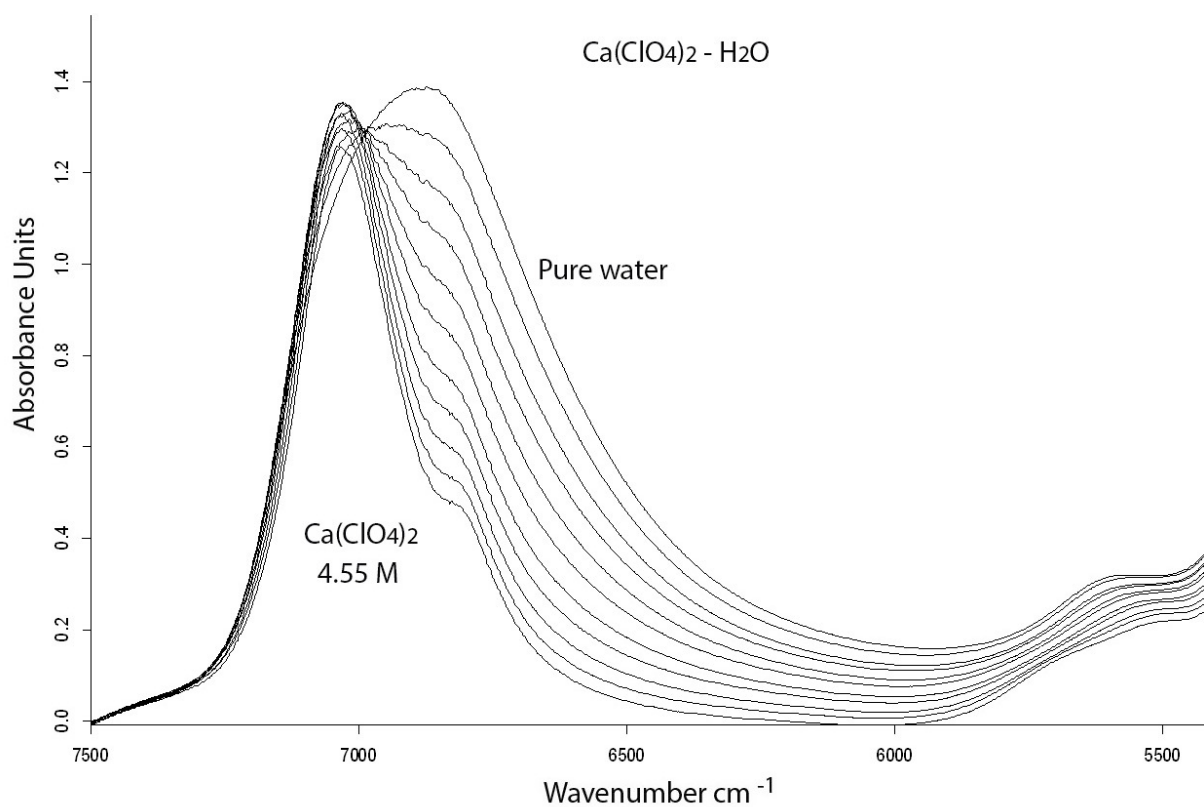


Рис. 3.30. БИК спектры воды и водных растворов перхлората кальция. Концентрационный шаг 0.45 М.

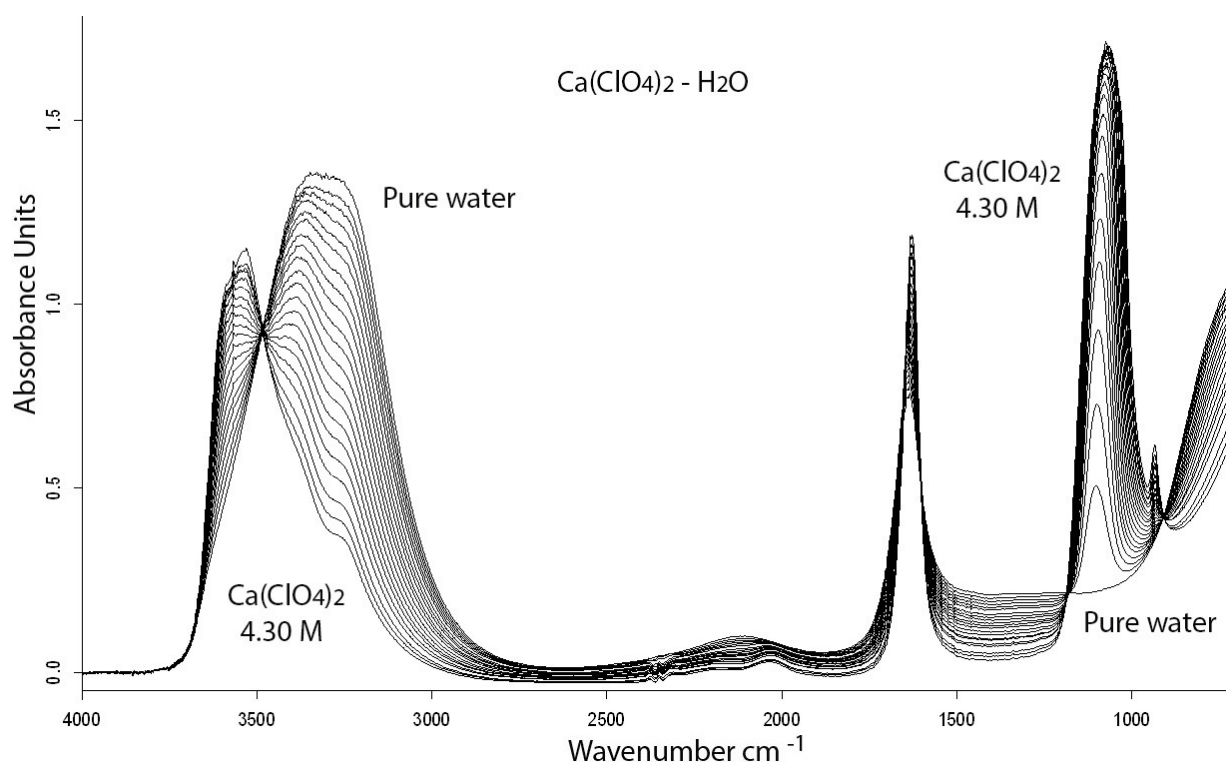


Рис. 3.31. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората кальция. Концентрационный шаг 0.21 М.

Используя методы PCA и MCR-ALS определены количество главных компонент (табл. 6), спектры форм и абстрактные диаграммы распределения этих форм в зависимости от концентрации раствора (рис. 3.32). Обнаружено, что для описания изменений наблюдаемых в зависимости от концентрации соли в спектрах растворов перхлората кальция достаточно трех главных компонент (табл. 6), соответствующих трем спектральным формам воды (рис. 3.32).

**Таблица 6.** Результаты анализа матриц спектральных данных системы  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  методом PCA.

Полоса	Номер главной компоненты	Собственное значение матрицы данных	Дисперсия, описываемая главной компонентой, %	Дисперсия, описываемая суммой главных компонент, %

N <sup>02</sup> H <sub>2</sub> O (БИК)	1	$4.33 \cdot 10^2$	98.011	98.011
	2	$8.75 \cdot 10^0$	1.981	99.992
	3	$3.39 \cdot 10^{-2}$	0.080	100.000
	4	$5.49 \cdot 10^{-4}$	0.000	100.000
N <sup>01</sup> H <sub>2</sub> O (НПВО)	1	$2.25 \cdot 10^2$	96.089	96.089
	2	$9.09 \cdot 10^0$	3.889	99.978
	3	$5.13 \cdot 10^{-2}$	0.022	100.000
	4	$6.04 \cdot 10^{-4}$	0.000	100.000
δ H <sub>2</sub> O (НПВО)	1	$2.17 \cdot 10^2$	95.886	95.886
	2	$9.26 \cdot 10^0$	4.092	99.978
	3	$5.04 \cdot 10^{-2}$	0.022	100.000
	4	$6.12 \cdot 10^{-4}$	0.000	100.000
N <sub>1</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (НПВО)	1	$5.57 \cdot 10^1$	99.781	99.781
	2	$1.22 \cdot 10^{-1}$	0.219	100.000
	3	$6.00 \cdot 10^{-3}$	0.000	100.000
	4	$8.00 \cdot 10^{-5}$	0.000	100.000

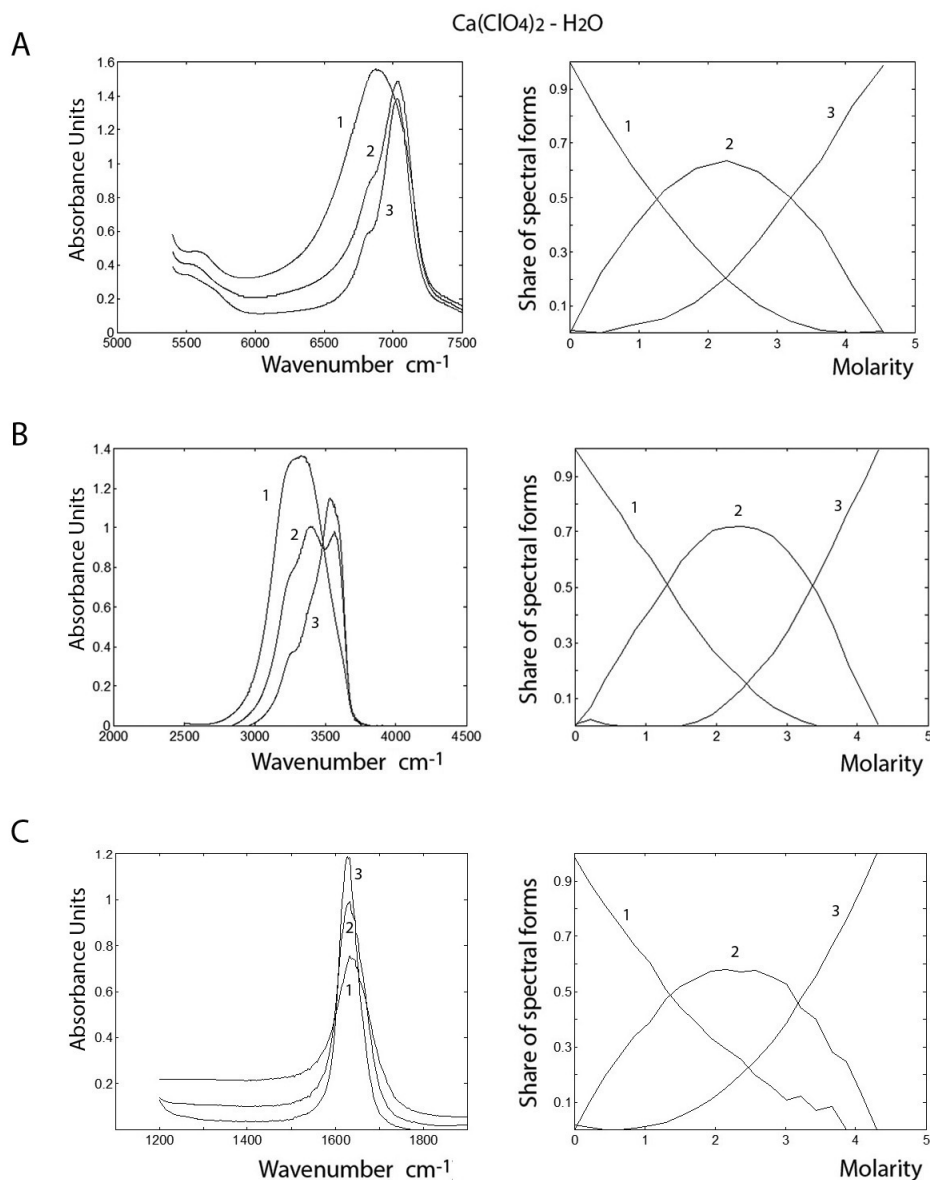


Рис. 3.32. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората кальция в областях валентных колебаний воды: обертона (А) и основного тона (В), деформационных колебаний воды в области основного тона (С). Обозначения см. в тексте.

Линия 1 на рис. 3.32 (А, В, С) принадлежит спектральной форме, спектр которой коррелирует со спектром чистой воды. Доля этой формы убывает с ростом концентрации соли в растворе. Линия 2 в системе  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  принадлежит к

форме гидрата перхлората кальция, которая возникает в разбавленных растворах и исчезает к насыщенному. Линия 3 принадлежит спектральной форме, спектр которой коррелирует со спектром наиболее концентрированного раствора перхлората кальция. Следует отметить концентрационное сходство распределений спектральных форм, полученных из разных спектральных областей. Так, во всех спектральных областях (рис. 3.32 (А, В, С)) точки пересечения линий 1 и 2, линий 2 и 3 наблюдаются при 1.25 – 1.35 М и 3.25 – 3.35 М, соответственно. Линия 1 достигает минимального значения при 3.5 – 3.8 М. Линия 2, начинаясь с самого разбавленного раствора, переходя через максимум на 2.3 – 2.4 М достигает минимального значения около 4.3-4.5 М. Линия 3, начинаясь от ~ 1 – 1.5 М, возрастает к насыщенному раствору, из которого кристаллизуется тетрагидрат перхлората кальция при 25 °С.

Согласно политерме растворимости (рис. 3.29) и обобщенной феноменологической модели строения растворов электролитов весь концентрационный интервал раствора перхлората кальция при 25 °С делится на три области: доэвтектическая - доминирование структуры воды (0 - 4,2 м); постэвтектическая - доминирование гексагидрата (4,2 - 6,7 м), и тетрагидрата (6,7 - 8,1 м). В первой области в качестве растворителя доминирует собственная структура воды, во второй и третьей областях - сиботактические группы на основе гексагидрата и тетрагидрата перхлората кальция, соответственно. Таким образом, во всем концентрационном интервале существования раствора доминируют три формы воды (вода как растворитель, вода в сиботактической группе гексагидрата перхлората кальция и в сиботактической группе тетрагидрата перхлората кальция). Хемометрическим анализом спектральных данных (табл.6, рис. 3.32) также обнаруживаются три формы воды.

Из насыщенного при 25 °С водного раствора перхлората кальция кристаллизуется тетрагидрат.

Структура  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  до настоящего времени была не известна, но необходима для интерпретации особенностей концентрированных водных раство-

ров перхлората кальция, а именно, для установления строения сиботактических групп в концентрированном постэвтектическом растворе на основе соответствия между строением сиботактических групп в растворе и элементарных ячеек твердой фазы.

Атомы кальция в качестве ближайших соседей имеют по восемь атомов кислорода (по четыре кислорода от ионов перхлоратов и по четыре молекулы воды), образующих сложные многогранники, в которых вершины пентапиримид занимают атомы кислорода молекул воды, а вершины тетрагональных пирамид – атомы кислорода перхлоратных ионов. Эти многогранники в структуре, соединяясь между собой тетраэдрами перхлоратных ионов, образуют бесконечные цепочки в направлении  $[-1-1\ 1]$  (Рис. 3.33, табл. 7-9). Многогранники атомов кальция чередуются друг с другом в цепочке (два через два). Связь между двойками разных атомов кальция осуществляется посредством тетраэдров атомов Cl3 и Cl4, а между одинаковыми многогранниками внутри двоек – через тетраэдры атомов Cl1 (для полиэдров Ca2) и атомов Cl2 (для полиэдров Ca1) (табл.7-9, Рис. 3.33). Связь между цепочками в структуре осуществляется посредством слабых водородных взаимодействий (мостиков) молекул воды, координирующих атомы кальция, как с молекулами воды, так и с кислородами перхлоратных ионов соседних цепочек (табл.7-9, Рис. 3.33).



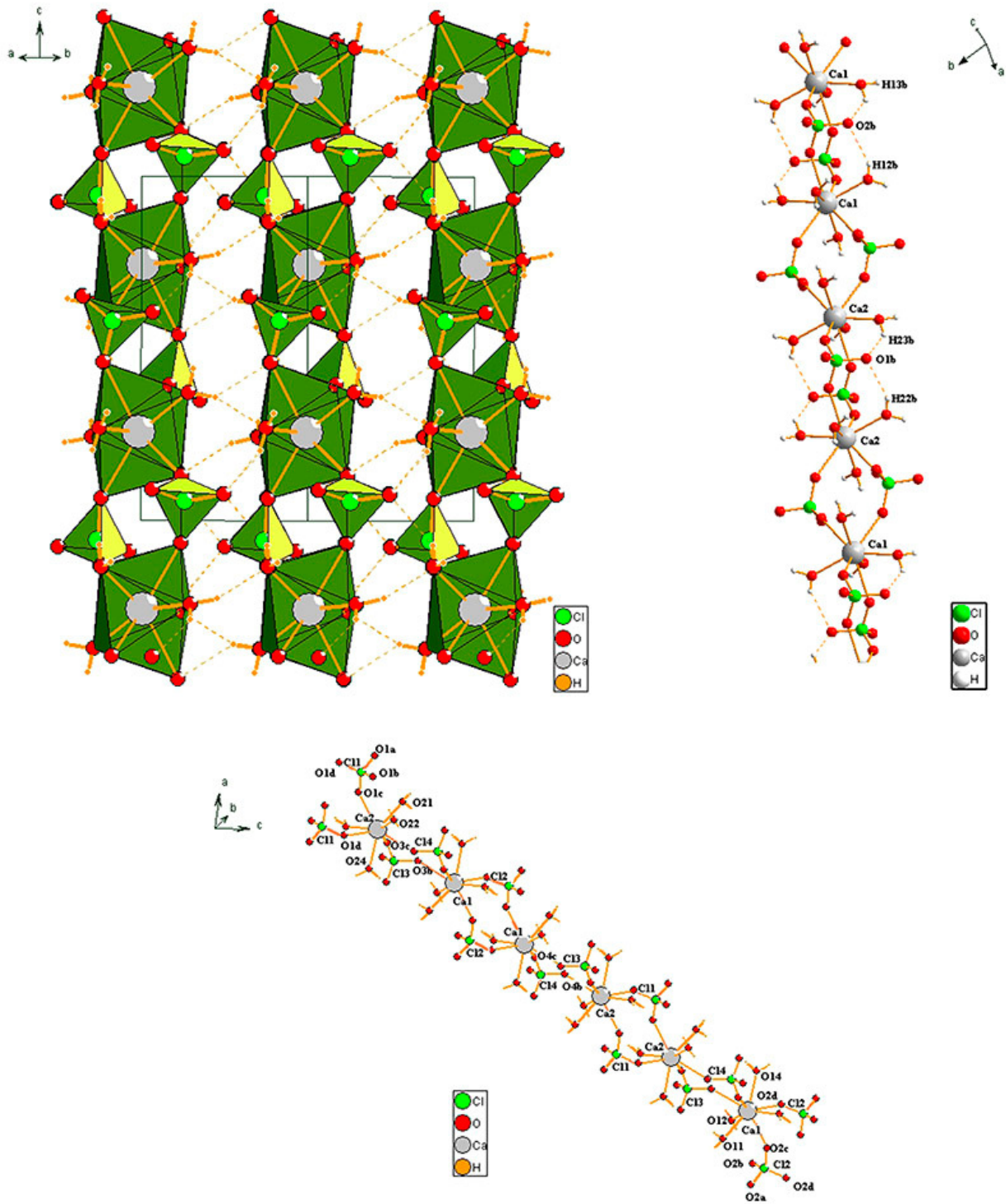


Рис. 3.33. Кристаллическая структура тетрагидрата перхлората кальция.

**Таблица 7.** Основные кристаллографические данные и некоторые параметры уточнения структуры.

Параметры	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Формула	$\text{H}_8 \text{Ca} \text{Cl}_2 \text{O}_{12}$
М, г/моль	311.04
Температура, К	100(2) К
Длина волны, Å	0.71073
Сингония	Triclinic,
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9.5574(16)
<i>b</i> , Å	9.5574(16)
<i>c</i> , Å	11.5158(18)
$\alpha$ , град	82.099(3)
$\beta$ , град	82.099(3)
$\gamma$ , град	69.797(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	973.2(3)
<i>Z</i>	4
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	2.123
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.250
Размер кристалла, мм	0.15 × 0.08 × 0.05
Интервал углов $\theta$ , град	5.18 - 28.28
Полнота сбора рефлексов в $\theta$ и в %	28.28 / 92.4 %

**Таблица 8.** Водородные связи в кристаллическом  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ‡

O–H...O	<i>d</i> (H...O), Å	<i>d</i> (O...O), Å	$\angle(\text{OHO})$ , град	Тип взаимодействия
O(11)-H(11a)...O3a	2.02	2.937(5)	178	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(11)-H(11b)...O4d	2.22	2.889(5)	143	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(12)-H(12a)...O21	1.97	2.834(5)	159	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O
O(12)-H(12b)...O2b	2.22	2.879(5)	145	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub> *
O(13)-H(13a)...O24#1	2.09	2.941(5)	155	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O
O(13)-H(13b)...O2b	2.32	2.962(5)	131	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub> *
O(14)-H(14a)...O1b	1.91	2.826(5)	173	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(14)-H(14b)...O3d#2	2.12	2.902(5)	151	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(21)-H(21a)...O4a#1	2.06	2.937(5)	175	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(21)-H(21b)...O3d	2.25	2.893(5)	141	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(22)-H(22a)...O11	1.97	2.834(5)	158	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O
O(22)-H(22b)...O1b#2	2.19	2.877(5)	146	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub> *
O(23)-H(23a)...O14#2	2.09	2.936(5)	157	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O
O(23)-H(23b)...O1b	2.32	2.965(5)	133	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub> *

O(24)-H(24a) ... O2b	1.90	2.815(5)	172	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>
O(24)-H(24b) ... O4d#1	2.11	2.923(5)	158	H <sub>2</sub> O-ClO <sub>4</sub>

‡ операции симметрии для эквивалентных атомов:

#1 1-x, -y, 1-z; #2 -x, 1-y, 1-z;

\* внутрицепочечные взаимодействия.

**Таблица 9.** Длины связей [Å] и углы [град] для Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Связь	Длина связи, Å	Угол	Угол, град
Cl(1)-O(1D)	1.431(6)	O(1D)-Cl(1)-O(1A)	110.1(4)
Cl(1)-O(1A)	1.433(7)	O(1D)-Cl(1)-O(1B)	108.8(3)
Cl(1)-O(1B)	1.445(6)	O(1D)-Cl(1)-O(1C)	109.1(3)
Cl(1)-O(1C)	1.447(6)	Cl(1)-O(1C)-Ca(2)#1	142.4(4)
		Cl(1)-O(1D)-Ca(2)	139.9(4)
Cl(2)-O(2A)	1.438(7)	Cl(3)-O(3B)-Ca(1)#3	147.3(4)
Cl(2)-O(2D)	1.440(6)	Cl(3)-O(3C)-Ca(2)	149.6(4)
Cl(2)-O(2C)	1.444(6)	O(13)#2-Ca(1)-O(12)	146.9(2)
Cl(2)-O(2B)	1.454(6)	O(13)#2-Ca(1)-O(14)#2	89.0(2)
		O(12)-Ca(1)-O(14)#2	104.5(2)
Cl(3)-O(3B)	1.439(6)	O(13)#2-Ca(1)-O(11)	101.0(2)
Cl(3)-O(3C)	1.445(6)	O(12)-Ca(1)-O(11)	84.3(2)
Cl(3)-O(3D)	1.448(6)	O(12)-Ca(1)-O(3B)#3	73.0(2)
Cl(3)-O(3A)	1.446(7)	O(11)-Ca(1)-O(3B)#3	81.7(2)
		O(13)#2-Ca(1)-O(2C)	71.59(19)
Cl(4)-O(4A)	1.437(7)	O(12)-Ca(1)-O(2C)	78.8(2)
Cl(4)-O(4C)	1.442(6)	O(3B)#3-Ca(1)-O(2C)	144.26(18)
Cl(4)-O(4B)	1.439(6)	O(12)-Ca(1)-O(4C)#2	140.9(2)
Cl(4)-O(4D)	1.446(6)	O(2C)-Ca(1)-O(4C)#2	123.3(2)
		O(11)-Ca(1)-O(2D)#2	142.83(19)
Ca(1)-O(13)#2	2.326(6)	O(23)-Ca(2)-O(24)	88.8(2)
Ca(1)-O(12)	2.332(6)	O(22)#5-Ca(2)-O(24)	104.5(2)
Ca(1)-O(14)#2	2.389(6)	O(23)-Ca(2)-O(21)#6	101.2(2)
Ca(1)-O(11)	2.420(6)	O(24)-Ca(2)-O(1C)#1	138.8(2)
Ca(1)-O(3B)#3	2.516(6)	O(23)-Ca(2)-O(4B)#7	139.77(19)
Ca(1)-O(4C)#2	2.541(6)	O(23)-Ca(2)-O(3C)	70.2(2)
Ca(1)-O(2D)#2	2.569(6)	O(24)-Ca(2)-O(3C)	79.8(2)
Ca(1)-O(2C)	2.523(6)	O(21)#6-Ca(2)-O(3C)	73.8(2)
		O(1C)#1-Ca(2)-O(3C)	123.3(2)
Ca(2)-O(23)	2.322(6)	O(4B)#7-Ca(2)-O(3C)	72.4(2)

Ca(2)-O(22)#5	2.338(6)	O(23)-Ca(2)-O(1D)	78.3(2)
Ca(2)-O(24)	2.382(6)	O(4B)#7-Ca(2)-O(1D)	122.6(2)
Ca(2)-O(21)#6	2.424(6)	O(3C)-Ca(2)-O(1D)	136.75(19)
Ca(2)-O(1C)#1	2.519(6)		
Ca(2)-O(4B)#7	2.524(6)		
Ca(2)-O(1D)	2.578(6)		
Ca(2)-O(3C)	2.540(6)		

операции симметрии для эквивалентных атомов:

#1 -x, -y, -z+1    #2 -x+1, -y+1, -z+1    #3 -x+1, -y+1, -z

#4 x, y, z+1    #5 x, y-1, z    #6 x-1, y, z

#7 x, y, z-1    #8 x+1, y, z    #9 x, y+1, z

На рис.3.34 представлены нормированные ИК спектры НПВО кристаллического тетрагидрата, его расплава и насыщенного раствора перхлората кальция. За единицу принята интенсивность на частоте  $3530 \text{ см}^{-1}$ . На рис.3.34 видно, что формы контуров полос в области  $4000\text{-}650 \text{ см}^{-1}$  в кристаллогидрате и его расплаве практически идентичны.

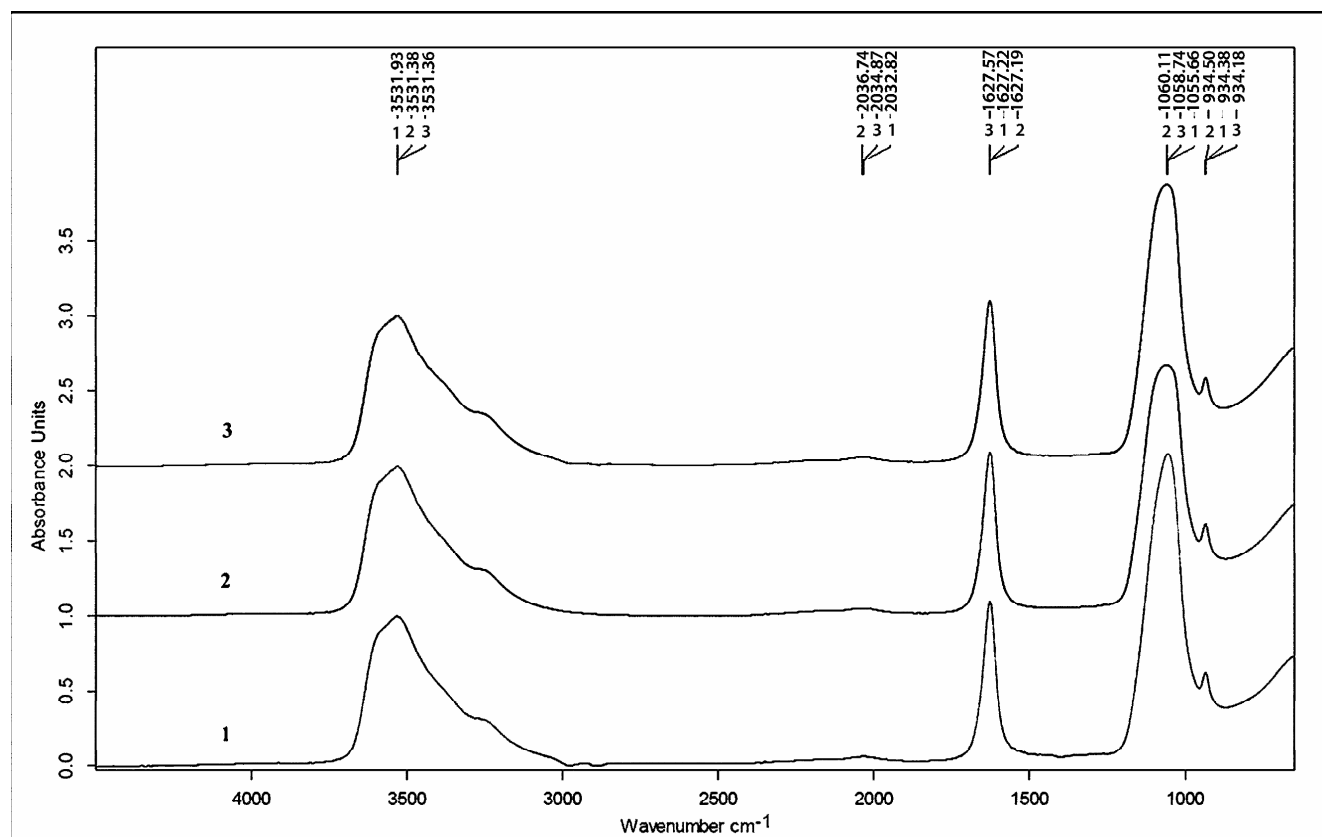


Рис. 3.34. Нормированные НПВО спектры кристаллического тетрагидрата (1), его расплава (2) и насыщенного раствора (3)  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ . За единицу принята интенсивность на частоте  $3530 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 3.35 представлено компьютерное моделирование спектра НПВО кристаллогидрата четырьмя составляющими в области основного тона валентных ОН колебаний воды.

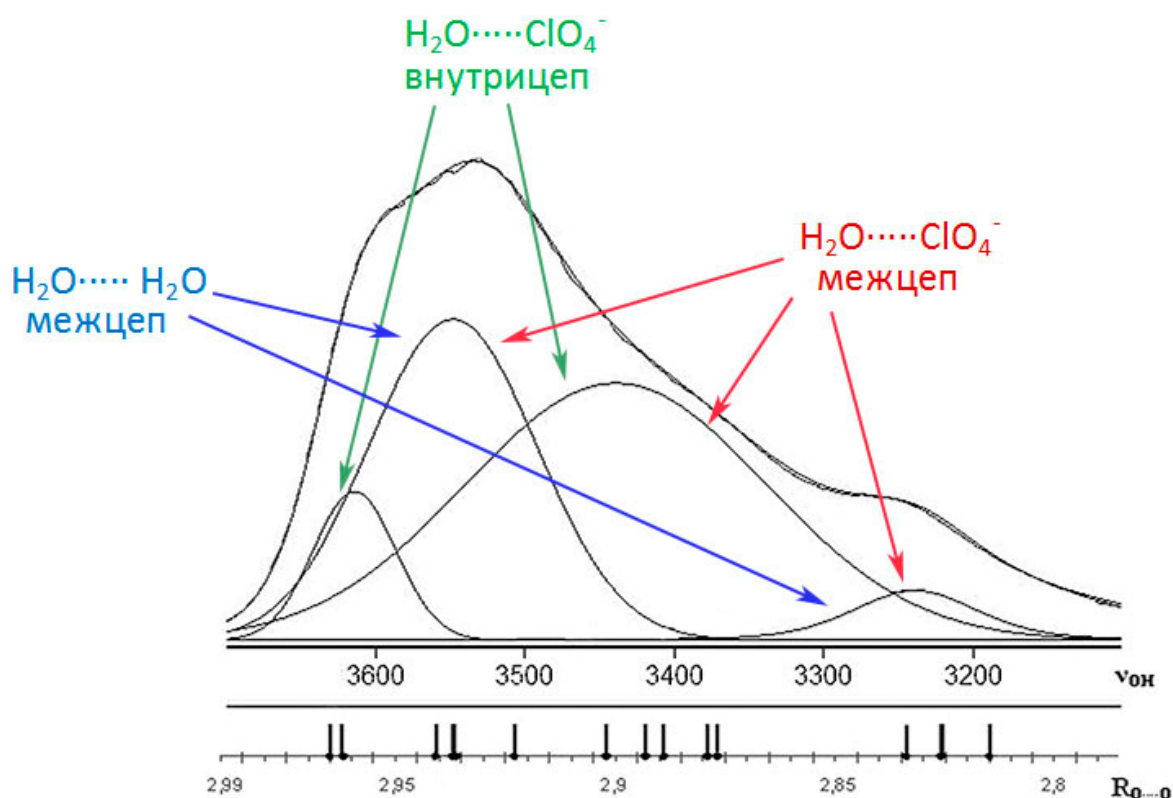


Рис. 3.35. Результаты разложения контура полосы валентного колебания  $\nu_{\text{OH}}$  на составляющие и распределение расстояний  $\text{O}\cdots\text{O}$  из данных рентгеноструктурного анализа.

Флуктуационная теория водородной связи связывает форму полос колебательных спектров со статистическим распределением геометрических параметров водородного мостика  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  [132]. В кристаллах с водородной связью разной

силы установлена экспериментальная корреляция между частотой валентных ОН колебаний молекул и межатомным расстоянием  $R_{O\dots O}$  в кристаллах. В эксперименте наблюдается также линейная зависимость между смещением полосы несвязанной ОН группы в низкочастотную область и уширением спектральных полос гидроксильных групп в системах с водородными связями. Чем больше смещение  $\nu_{OH}$  в низкочастотную область, тем больше полуширина данной полосы [132].

Значения расстояний, характеризующие водородные связи (табл. 8) образуют 4 группы. Из рис. 3.35 и табл. 8 видно, что число составляющих, полученных в результате моделирования спектра кристаллогидрата согласуется с числом групп расстояний  $R_{O-O}$ . Максимумы полос 3614, 3548, 3439, 3207  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют интервалам групп  $R_{O-O}$ : I- 2,96-2,97; II- 2,92-2,94; III- 2,87-2,90; IV- 2,81-2,84 Å соответственно (рис. 3.35).

Из рис. 3.34 следует, что спектр насыщенного водного раствора подобен спектрам кристалла и расплава. Это означает, что межмолекулярные водородные связи, характеризуемые набором расстояний  $R_{O-O}$  (табл. 8) в твердом тетрагидрате перхлората кальция существуют в его насыщенном растворе. Таким образом, сиботактические группы, которые доминируют в насыщенном водном растворе перхлората кальция являются фрагментами кристаллической структуры твердого тетрагидрата.

Изложенные результаты подтверждают: во-первых, данные [131], где аналитическим методом определен состав кристаллизующегося при 25 °С из водного раствора перхлората кальция ( $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), во-вторых, что состав и структура сиботактической группы в насыщенном растворе и элементарной ячейки кристаллогидрата сходны [133].

Традиционно принято разлагать контур полосы на составляющие, приписывая каждой составляющей определенные типы взаимодействия. С нашей точки зрения, это не совсем верно. Спектр твердого кристаллогидрата  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с учетом рентгеноструктурных данных показывает, что вся полоса  $\nu_{OH}$  воды в ИК спектре принадлежит молекулам воды, координированным около катиона. Существование составляющих сложного контура  $\nu_{OH}$  связано с различными типами во-

дородносвязанных молекул воды. Так водородная связь  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  дает вклады в две составляющие (на рис. 3.35 обозначено синим цветом), связь  $\text{H}_2\text{O}-\text{ClO}_4$  внутри цепочки – в две составляющие (зеленым), и связь  $\text{H}_2\text{O}-\text{ClO}_4$  между цепями – в три составляющие (красным).

Из этого, следует, что полосу  $\nu_{\text{OH}}$   $\text{H}_2\text{O}$  в насыщенном растворе нужно рассматривать в целом как детектор сиботактических групп и не относить каждую составляющую к определенного типа взаимодействиям.

Таким образом, тетрагидрат перхлората кальция кристаллизуется из насыщенного раствора при 25 °С. Рентгеноструктурный анализ монокристалла показывает, что в кристаллической решетке тетрагидрата перхлората кальция каждый атом кальция имеет восемь ближайших соседей - атомов кислорода (четыре кислорода от перхлорат иона и четыре от молекул воды). Доминирующая в насыщенном растворе перхлората кальция сиботактическая группа [133] является фрагментом структуры твердой фазы и имеет структуру элементарной ячейки тетрагидрата. Поэтому появление третьей спектральной формы является результатом изменения качественного состава окружения иона кальция. Существование нескольких форм гидратов согласуется с видом политермы растворимости. Следуя этой логике в области кристаллизации гексагидрата перхлората кальция должны доминировать сиботактические группы со структурой элементарной кристаллической ячейки этого кристаллогидрата. В доэвтектической области ион кальция окружен 6 молекулами воды. Структура гексагидрата не известна, но можно предположить, что и в ней окружение кальция аналогично. Вторая компонента (по данным хемометрического анализа) отражает состояние воды в окружении кальция. Это акватированные ионы кальция и зарождающиеся доэвтектики, а затем доминирующие сольватно-разделенные ионные пары. В силу электростатического взаимодействия иона кальция с молекулами воды и того, что температура эксперимента далека от температуры кристаллизации гексагидрата перхлората кальция, структуры с фрагментами  $\text{Ca}^{+2} \dots \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{+2} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{ClO}_4^-$ , находящиеся в равновесии, мало отличимы спектроскопически. Метод хемометрического ана-

лиза не видит различий состояния воды в аквазированной кальции и сольватно-разделенной ионной паре.

Собственные колебания иона  $\text{ClO}_4^-$ : антисимметричные ( $\nu_3$ ) и полностью симметричные ( $\nu_1$ ) колебания Cl-O находятся в области  $1230\text{-}890\text{cm}^{-1}$  (рис. 3.36).

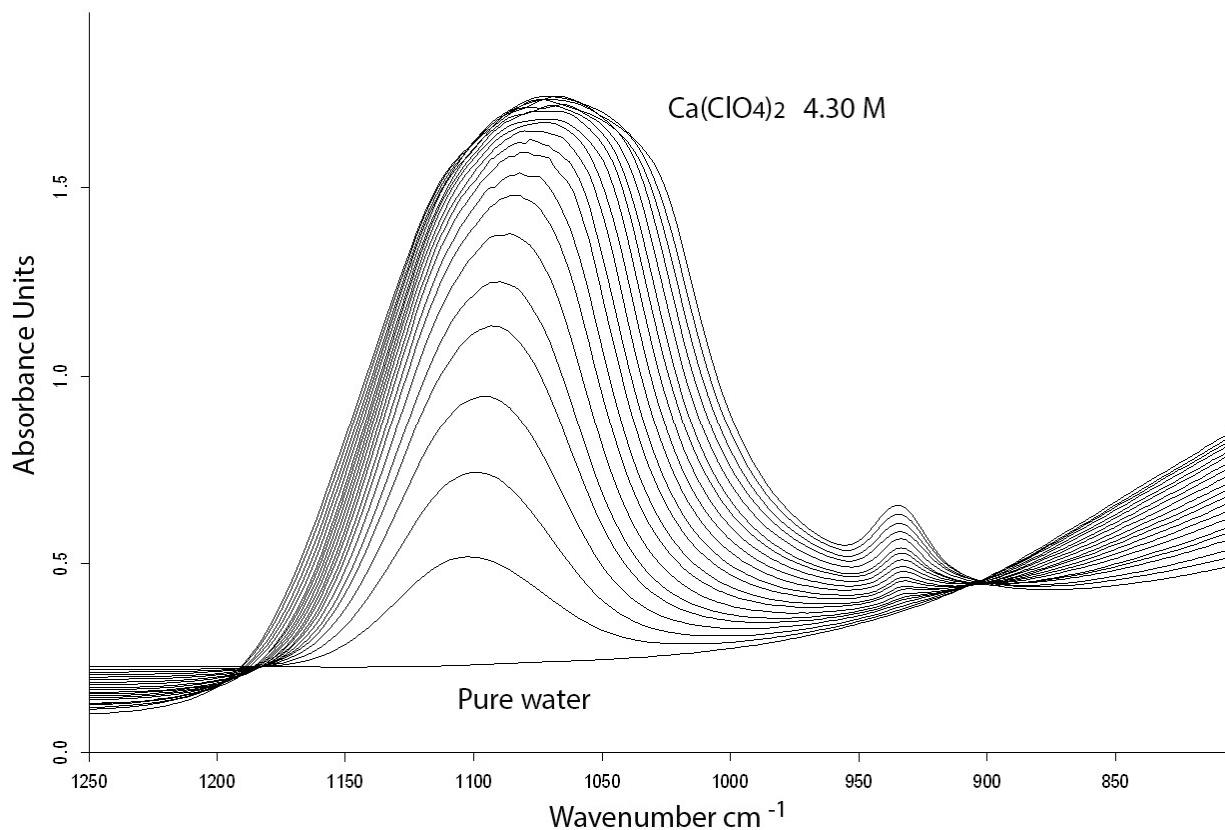


Рис. 3.36. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората кальция в области валентных антисимметричных ( $\nu_3$ ) и полностью симметричных ( $\nu_1$ ) колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ .

С ростом концентрации отмечено: увеличение поглощения полосы  $\nu_3$ , ее уширение и сдвиг положения максимума в низкочастотную область (рис. 3.31, 3.36, 3.37). С определенной концентрации появляется полоса  $\nu_1$  (Cl-O) с максимумом  $\sim 930\text{cm}^{-1}$ . Причина возникновения полосы  $\nu_1$  (Cl-O) в водных растворах перхлората кальция с концентрации выше 1 моль/л известна [129] - искажение структуры тетраэдра  $\text{ClO}_4^-$ . Теоретически, полностью симметричные валентные колебания молекул типа  $\text{XY}_4$  (Td) запрещены в ИК спектрах. Поэтому до тех пор пока ион



$\text{ClO}_4^-$  сохраняет структуру правильного тетраэдра в ИК спектре не должно наблюдаться полосы  $\nu_1$  (Cl-O). Искажение структуры молекулы или иона снимает этот запрет [129]. При понижении симметрии иона  $\text{ClO}_4^-$  наблюдается не только проявление полосы симметричных валентных колебаний Cl-O, но и расщепление полосы антисимметричных трехкратно-вырожденных колебаний на составляющие. Искажение структуры до  $C_{3v}$ , например, при монодентатном присоединении  $\text{ClO}_4^-$  приводит к расщеплению  $\nu_3$  (Cl-O) на две составляющие, а в результате бидентатного или бидентатного мостикового присоединения аниона ( $C_{2v}$  структура) – на три [129]. В растворе перхлората кальция есть оба типа изменений симметрии иона  $\text{ClO}_4^-$ . Это демонстрируют спектры вторых производных (рис. 3.38). В спектре раствора с концентрацией 0.43 М имеется одна полоса, в 2.15 М – две полосы, в 4.08 М – три. Для спектров тех же растворов выполнено моделирование полосы  $\nu_3$  (Cl-O)  $\text{ClO}_4^-$  иона в области  $1230\text{-}960\text{ см}^{-1}$  одной, двумя и тремя составляющими с помощью программного обеспечения Фурье спектрометра TENSOR-27 фирмы BRUKER. Как видно для компьютерного моделирования полосы  $\nu_3$  в растворах 0.43, 2.15 и 4.08 М концентраций потребовались также одна, две и три составляющие, соответственно (рис. 3.39). Отметим, что концентрации указанных растворов соответствуют интервалам, где доминируют определенные состояния иона  $\text{ClO}_4^-$ . Причину смены числа составляющих мы видим в том, что с увеличением концентрации соли количество воды уменьшается, становится возможным существование сиботактических групп, по терминологии феноменологической модели [1], с фрагментами сольватно-разделенных и контактных ионных пар по терминологии Джеймса [76-81].

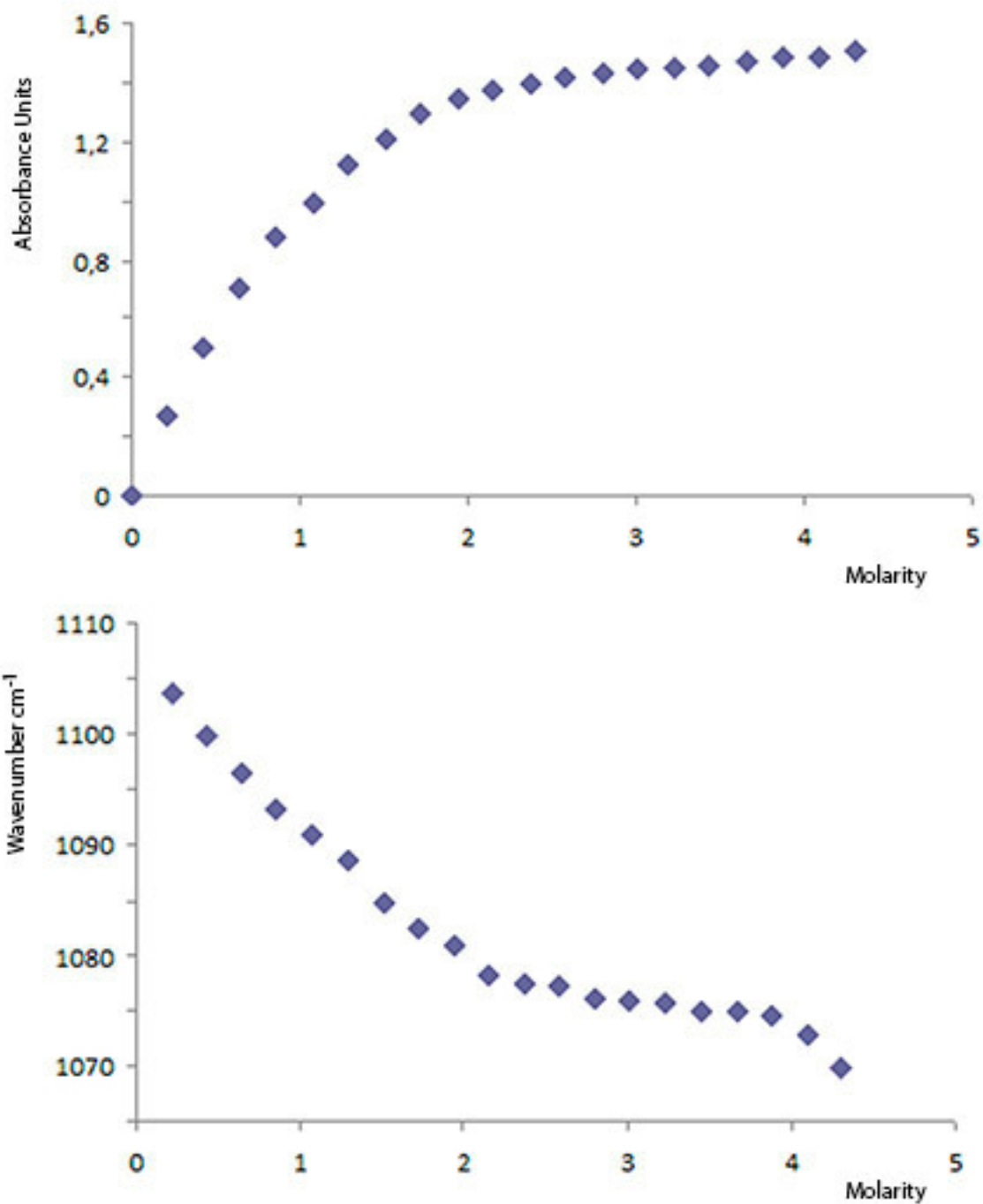


Рис. 3.37. Зависимость оптической плотности и волнового числа от концентрации раствора  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ .

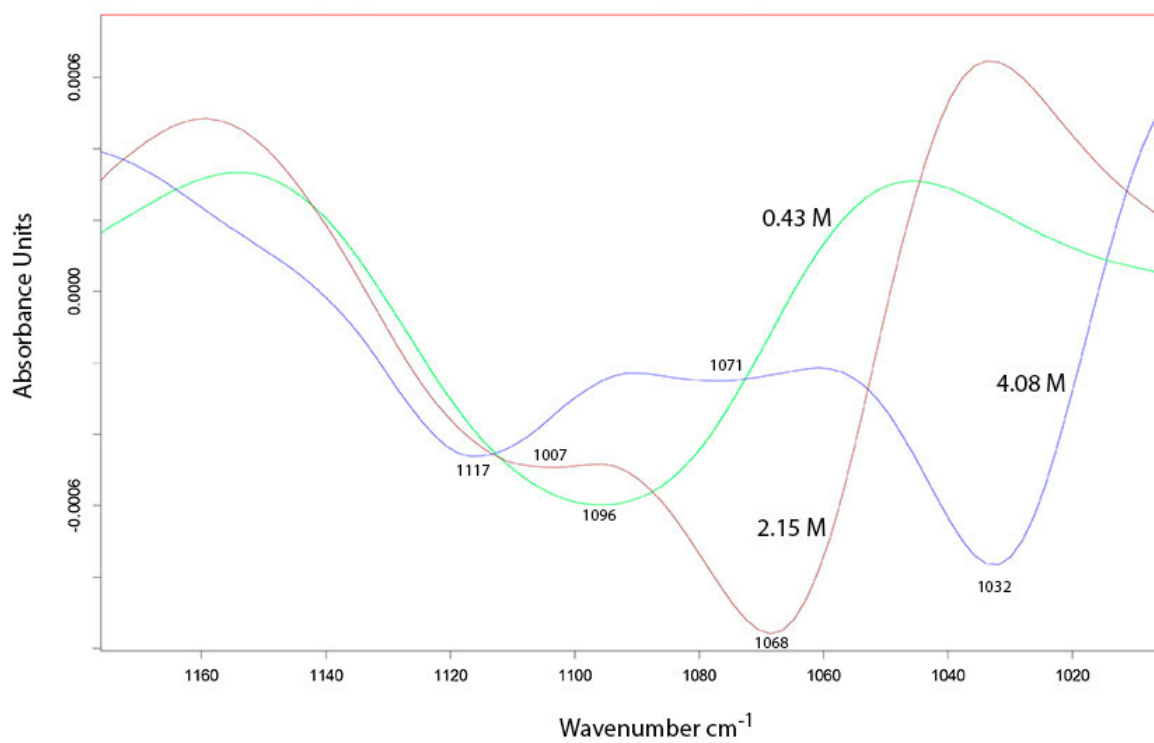


Рис. 3.38. Вторые производные контура спектра в области антисимметричных и полносимметричных валентных колебаний Cl-O иона ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (0.43 M – Td, 2.15 M - C<sub>3v</sub> и 4.08 M – C<sub>2v</sub>).

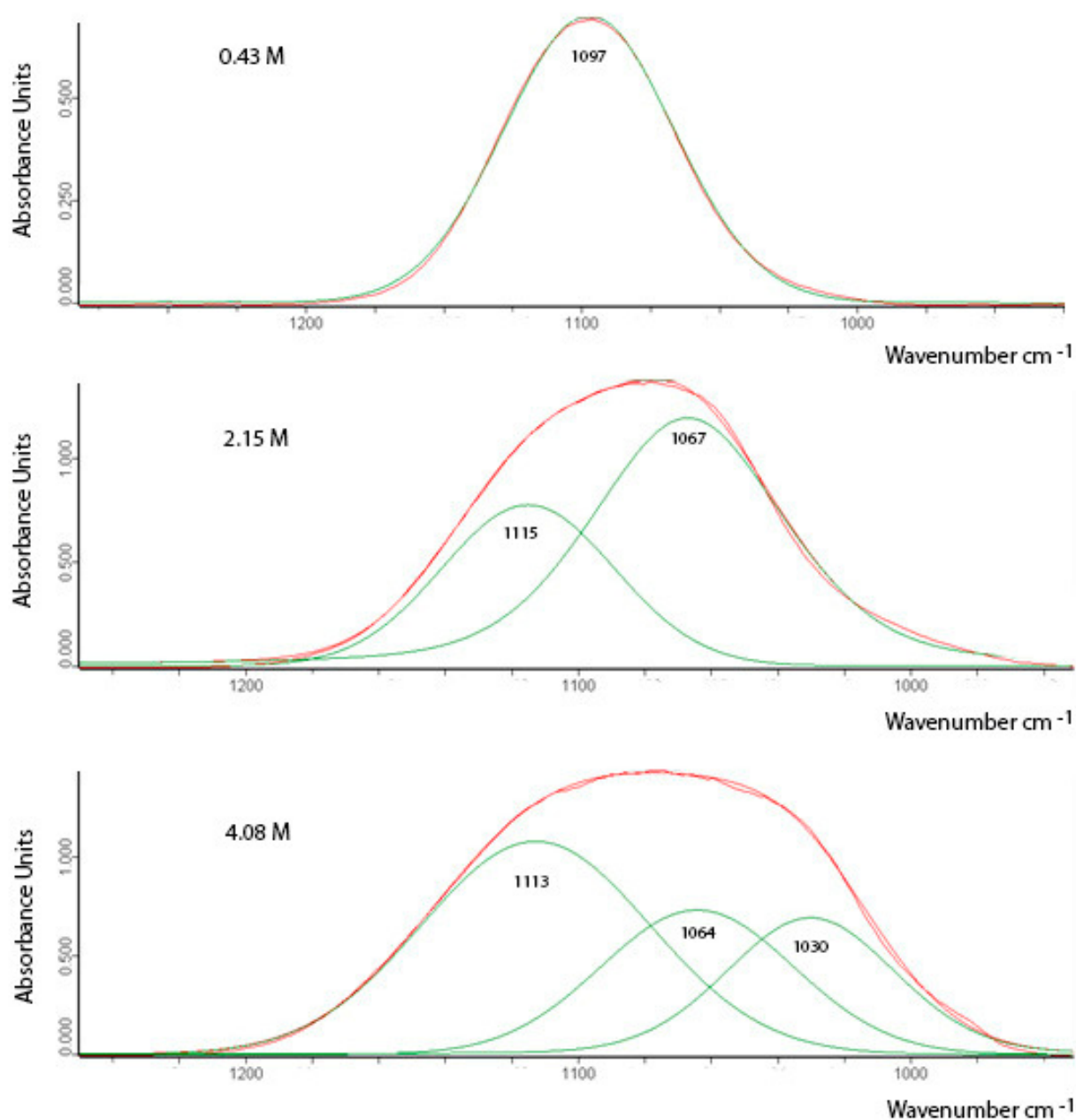


Рис. 3.39. Моделирование контура полосы антисимметричного колебания иона  $\text{ClO}_4^- \nu_3$  (Cl-O) составляющими для растворов перхлората кальция (0.43 М – Td, 2.15 М -  $C_{3v}$  и 4.08 М –  $C_{2v}$ ).

Для определения максимума полосы  $\nu_3$  аквавторованного иона  $\text{ClO}_4^-$  правильной тетраэдрической симметрии был измерен спектр разбавленного раствора  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ , имеющего концентрацию 0,017 М. Полоса валентных антисимметричных колебаний Cl-O описывается одной гауссовой составляющей  $\nu_3$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) 1103.7

$\text{cm}^{-1}$ . Полоса валентных полносимметричных колебаний Cl-O отсутствует. Значения максимума  $\nu_3$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) в разбавленных растворах (меньше 0.25 M) не чувствительны к природе катиона. В спектрах растворов перхлоратов лития (0.07 M) и натрия (0.07 M) это  $1103.8 \text{ cm}^{-1}$  и  $1103.3 \text{ cm}^{-1}$ , соответственно.

Изменения в структуре растворов демонстрируют данные зависимости интенсивности и максимума частоты  $\nu_3$  от концентрации перхлората кальция. Смена тангенсов углов наклона этих зависимостей происходит в точках соответствующих определенным точкам на кривых распределения спектральных форм воды от концентрации (рис. 3.37). Наличие этих точек связано с изменениями состояний ионов  $\text{ClO}_4^-$  в растворах.

В области частот  $890\text{-}960 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3.36) наблюдается полоса поглощения симметричных валентных Cl – O колебаний в  $\text{ClO}_4^-$  ионе ( $\nu_1$ ). НПВО спектры водных растворов перхлората кальция в этой области частот были проанализированы PCA и MCR-ALS. Получено, что в системе - две главные компоненты (табл. 10). На рис. 3.40 изображены спектральные формы иона  $\text{ClO}_4^-$  и их распределение в зависимости от концентрации соли в растворе. С ростом концентрации доля первой спектральной формы иона  $\text{ClO}_4^-$  увеличивается до концентрации 2.3 M, затем уменьшается, а доля второй спектральной формы иона  $\text{ClO}_4^-$  увеличивается от концентрации 1.5 M до насыщенного раствора.

$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$

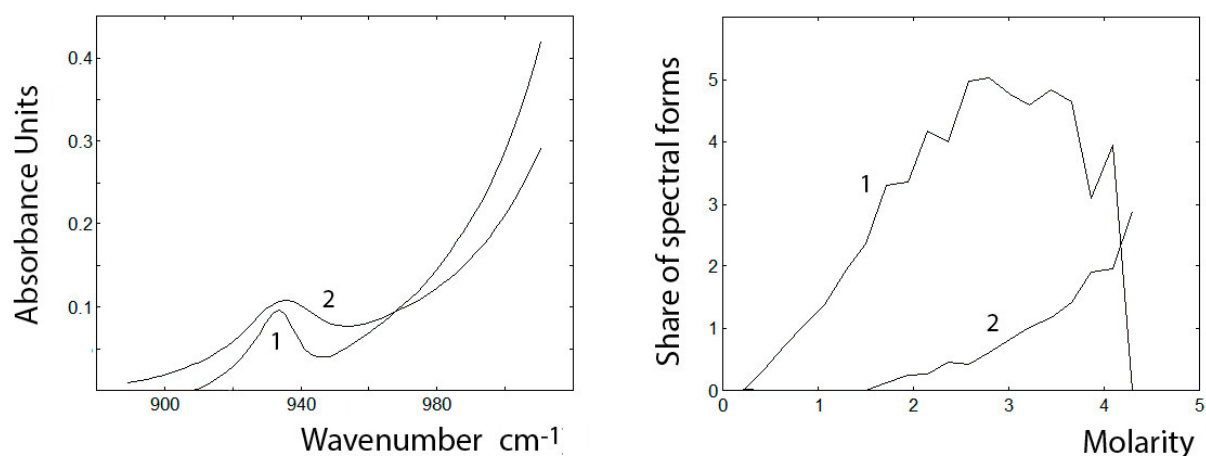


Рис. 3.40. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората кальция в НПВО спектрах в областях валентных полностью симметричных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ . Обозначения см. в тексте.

Из рис. 3.32 и рис. 3.40, следует, что концентрационные области спектральных изменений на полосах поглощения  $\nu_{\text{OH}}$  воды и  $\nu_1$  иона  $\text{ClO}_4^-$  одинаковы. Таким образом, в системе  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  существуют три конфигурации иона  $\text{ClO}_4^-$ , которые сменяют друг друга по мере увеличения концентрации соли в растворе. В очень разбавленных растворах (меньше 0.25 М) ион  $\text{ClO}_4^-$  существует в виде правильного тетраэдра, окруженного молекулами воды. Затем с ростом концентрации в растворе накапливаются ионы  $\text{ClO}_4^-$  с  $C_{3v}$  симметрией, доля которых с 2.3 М уменьшается, с 1.5 М становятся заметными ионы  $\text{ClO}_4^-$  с  $C_{2v}$  симметрией. Контур полосы  $\nu_3$  ( $\text{ClO}_4^-$ ) является суперпозицией полос трех типов  $\text{ClO}_4^-$ : акватированный ион  $\text{ClO}_4^-$  (Td), ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактической группе на основе гексагидрата перхлората кальция ( $C_{3v}$ ), ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактической группе на основе тетрагидрата перхлората кальция ( $C_{2v}$ ). Преобладание того или иного типа зависит от концентрации раствора.

На основании данных по криоскопии, рентгеноструктурному анализу тетрагидрата перхлората кальция и хемометрическому анализу спектральных данных в различных областях можно утверждать, что в системе перхлорат кальция – вода, состояние воды и  $\text{ClO}_4^-$  меняется трижды по мере увеличения концентрации соли. Это объясняется существованием в одних и тех же интервалах концентраций трех спектральных форм воды в растворе перхлората кальция. В соответствии с понятием растворимости, хемометрический анализ спектральных данных свидетельствует о том, что в доэвтектических растворах, где доминирует собственная структура воды, ионы  $\text{Ca}^{+2}$  и  $\text{ClO}_4^-$  акватированы, в то же время зарождаются сиботактические группы на основе гекса-, а затем тетрагидрата перхлората кальция. В постэвтектической области доминируют сиботактические группы гекса- и тетра-

гидрата перхлората кальция, находящиеся в состоянии динамического равновесия. Область структурной перестройки в растворах перхлората кальция соответствует области совместного существования синботактических групп гекса- и тетрагидратов (2.4 – 4 М). В этой области осуществляется взаимопревращение одной формы в другую. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в разбавленных растворах является структуроразрушающим, а в области высоких концентраций становится участником в формировании новых синботактических групп. Особенности концентрированных растворов с двумя формами синботактических групп – следствие структурно-вынужденных процессов.

Измеренные спектры КР в областях проявления полос валентного асимметричного и полносимметричного колебаний Cl-O ( $\nu_3^{\text{as}}(\text{Cl-O})$  и  $\nu_1^{\text{s}}(\text{Cl-O})$ , соответственно) и деформационного колебания  $\delta(\text{OClO})$  иона  $\text{ClO}_4^-$  (рис. 3.41) были преобразованы в матрицы экспериментальных спектральных данных и обработаны хемометрическим анализом (рис. 3.42).

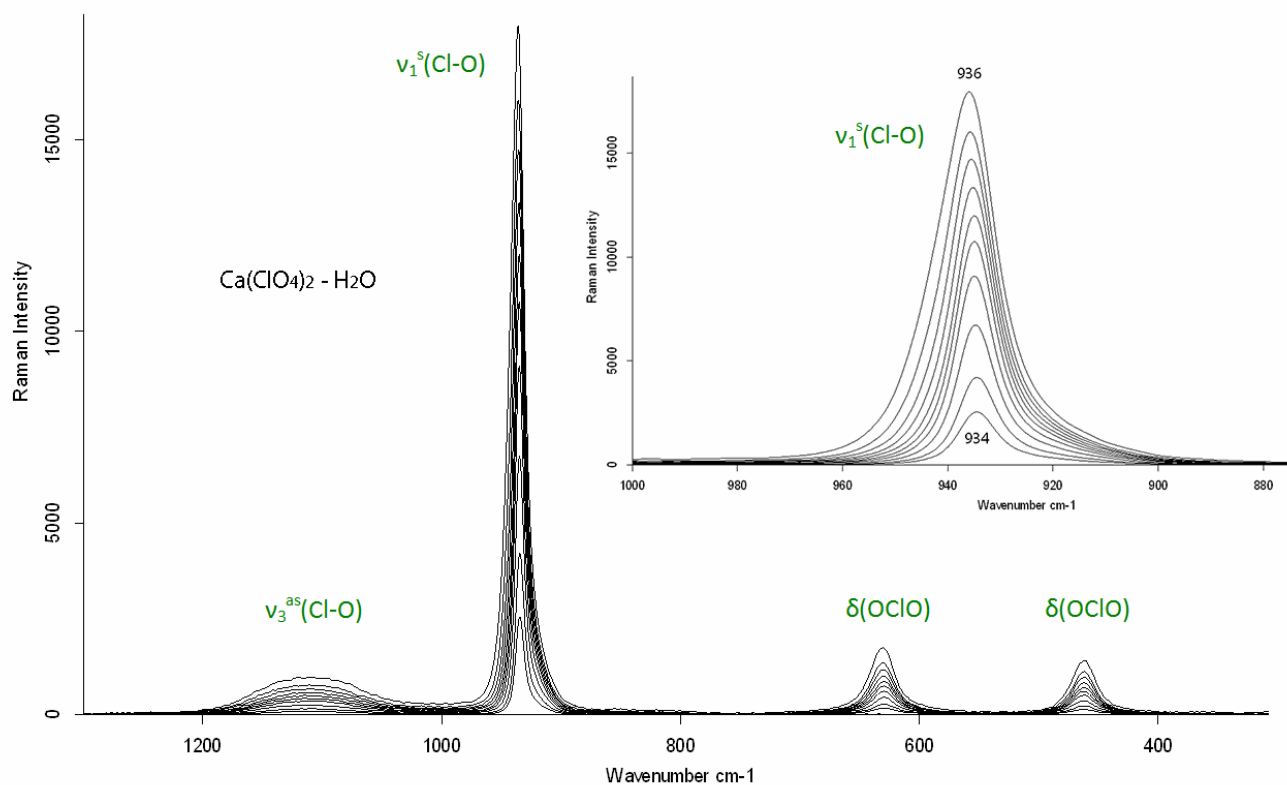


Рис. 3.41. КР спектры водных растворов перхлората кальция. Концентрационный шаг 0.43 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 4.30 М.

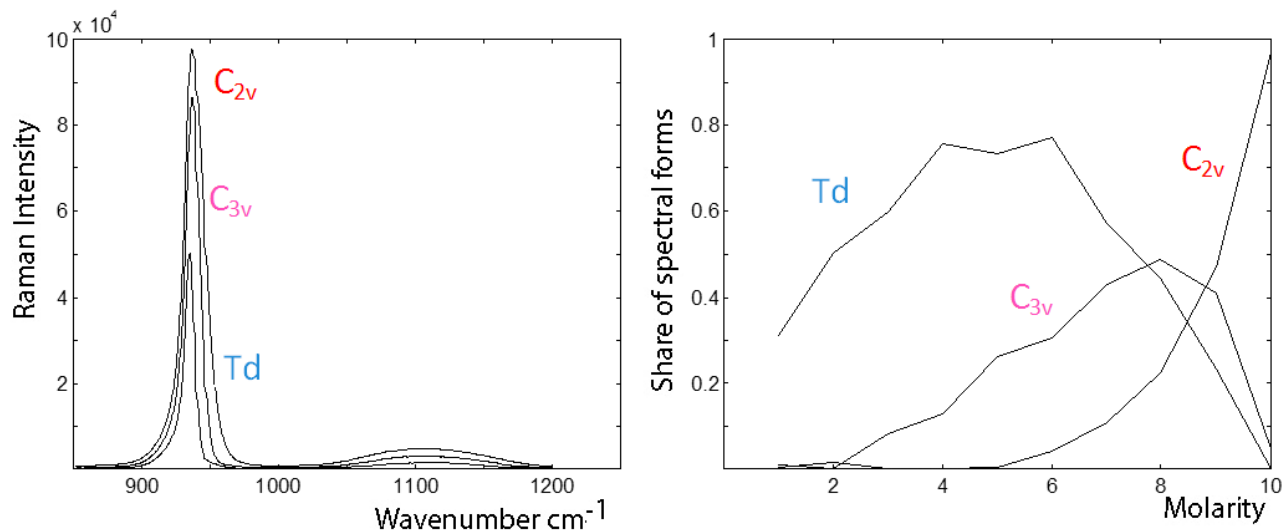


Рис. 3.42. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората кальция в области полностью симметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  в КР спектре. Обозначения см. в тексте.

По данным хемометрического анализа ИК НПВО и КР спектров, мы получили, что в системе перхлорат кальция – вода существуют три формы  $\text{ClO}_4^-$  иона ( $\text{ClO}_4^-$  с  $Td$  симметрией, в сиботактической группе на основе гексагидрата с  $C_{3v}$  симметрией, в сиботактической группе на основе тетрагидрата перхлората кальция с  $C_{2v}$  симметрией) (рис. 3.14, 3.43, 3.44).



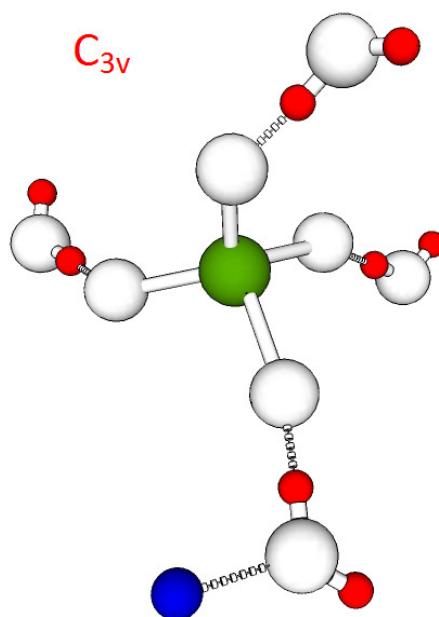


Рис. 3.43. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в симботактической группе на основе гексагидрата перхлората кальция. Симметрия –  $C_{3v}$ .

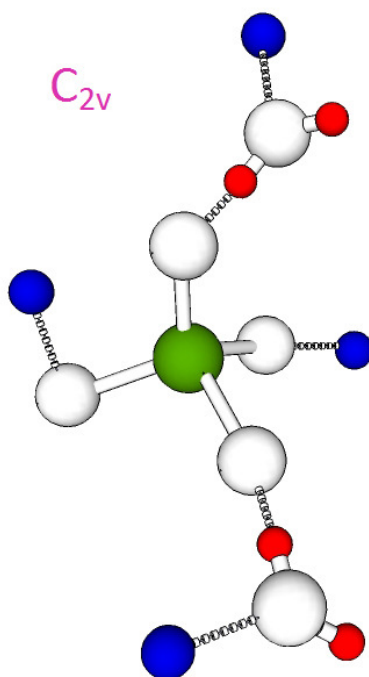


Рис. 3.44. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в симботактической группе на основе тетрагидрата перхлората кальция. Симметрия –  $C_{2v}$ .

Результаты структурных изменений, полученные для системы  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  с изменением концентрации электролита могут быть применены для систем сходного типа ( $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ) (см. ниже).

Системы  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$  рассмотрены на примере перхлората магния.

Для водных растворов перхлоратов магния, цинка и кадмия также наблюдаются три спектральные формы воды (рис. 3.45-3.47), но катионы не образуют контактных ионных пар с  $\text{ClO}_4^-$  ионом, т.е. в первой гидратной сфере катионов независимо от концентрации раствора сохраняются 6 молекул воды. Также, необходимо отметить, что эти катионы в отличие от всех предыдущих имеют не одну гидратную сферу, а две. На политермах растворимости не наблюдается трех ярко выраженных ветвей кристаллизации (рис. 3.48). На основании литературных данных [44], мы предполагаем, что эти системы имеют скрытый максимум, поскольку для них существуют многоводные кристаллогидраты ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

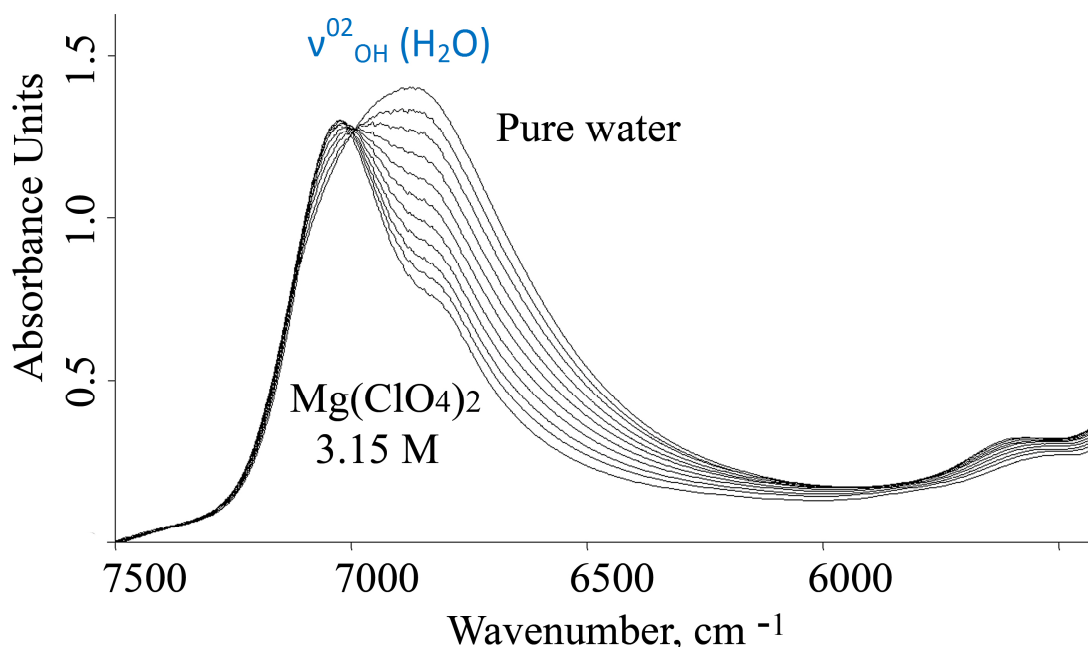


Рис. 3.45. БИК спектры воды и водных растворов перхлората магния. Концентрационный шаг 0.31 М.

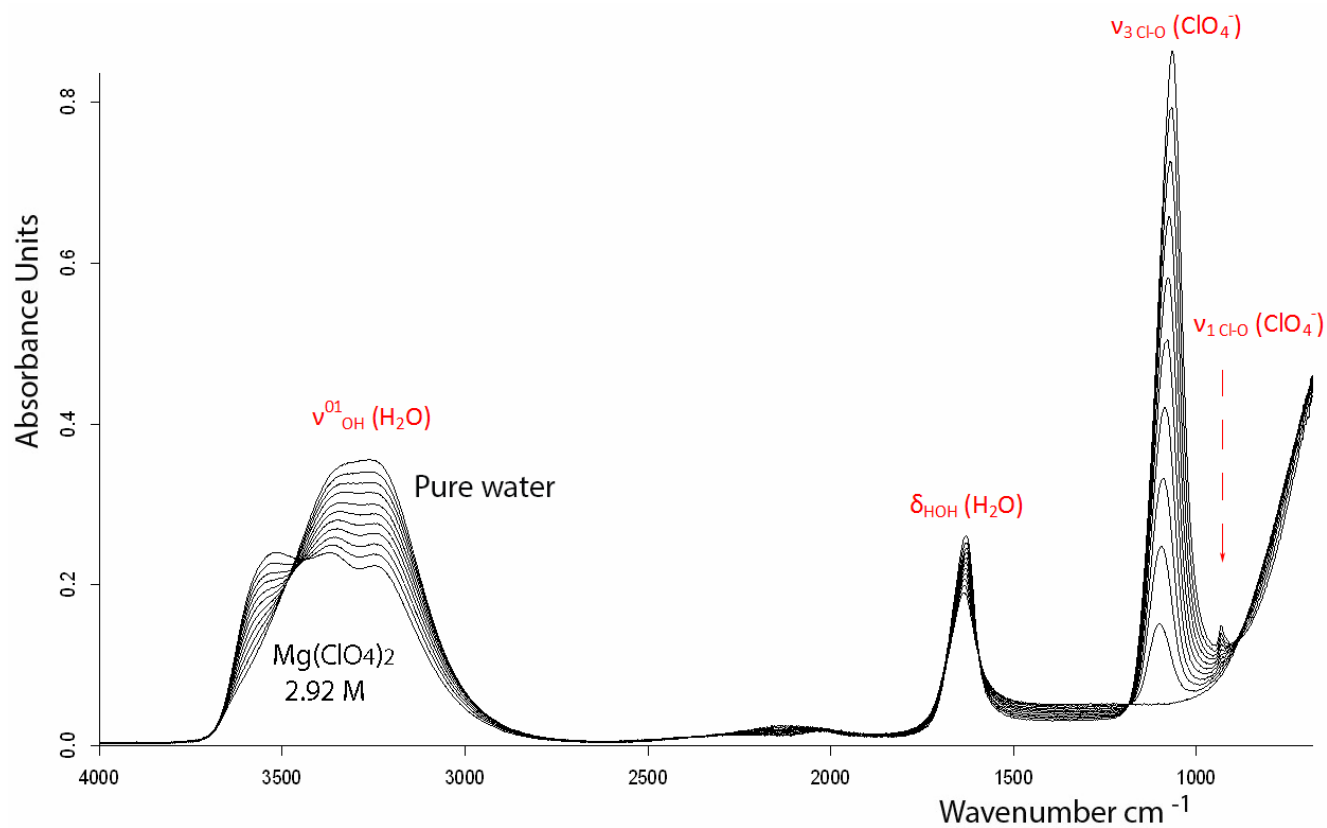


Рис. 3.46. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората магния. Концентрационный шаг 0.29 М.

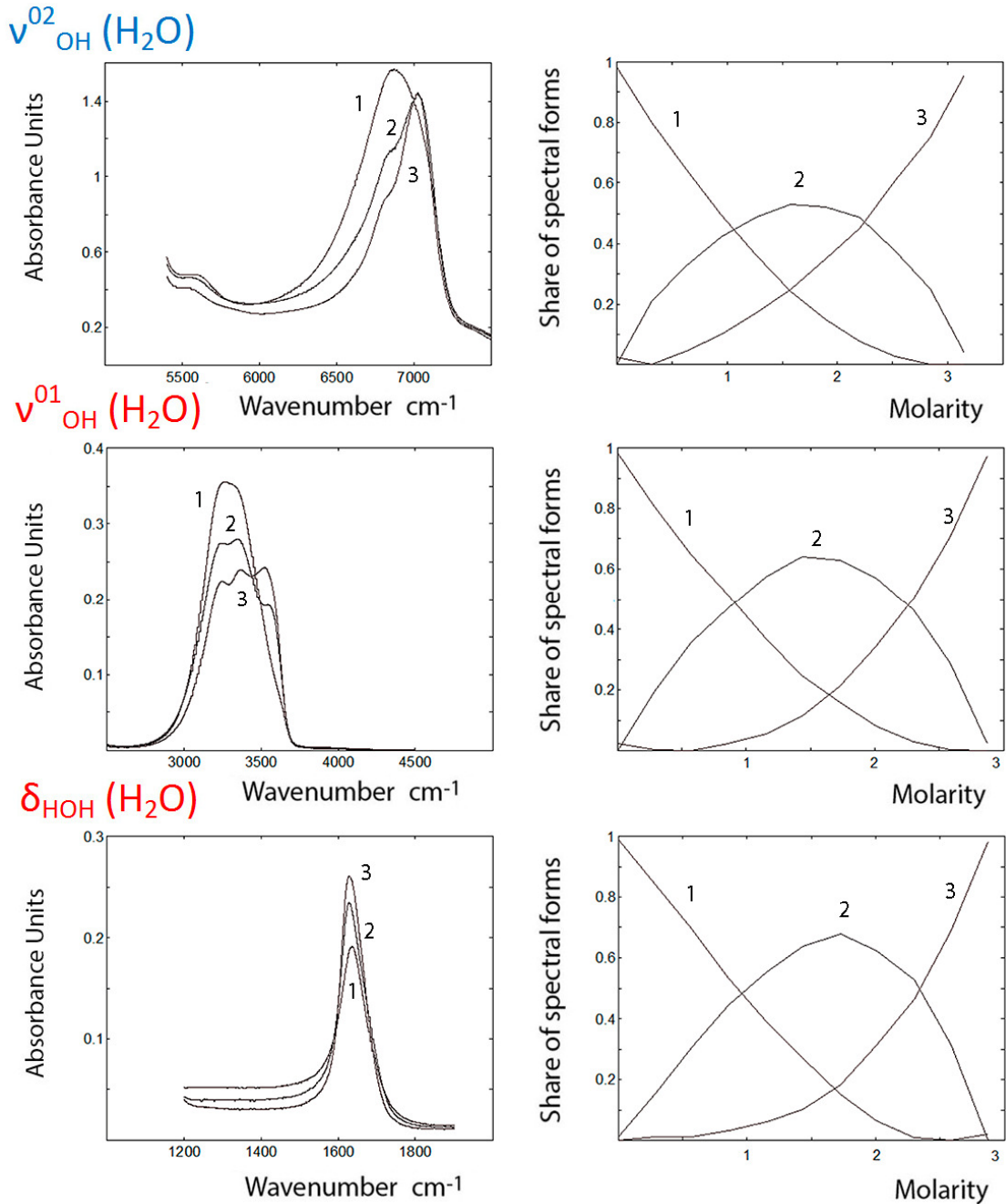


Рис. 3.47. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората магния в областях валентных колебаний воды: обертона ( $\nu_{\text{OH}}^{02} \text{H}_2\text{O}$ ) и основного тона ( $\nu_{\text{OH}}^{01} \text{H}_2\text{O}$ ), деформационных колебаний воды в области основного тона ( $\delta_{\text{HOH}} \text{H}_2\text{O}$ ). Обозначения см. в тексте.

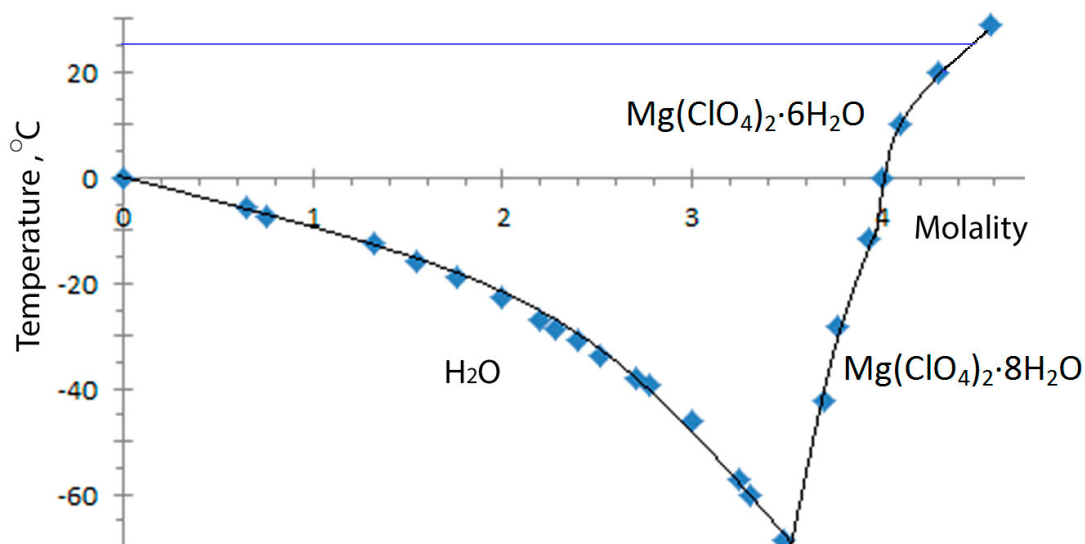


Рис. 3.48. Политерма растворимости перхлората магния.

Итак, полученные три формы воды включают форму чистой воды, воды в сиботактической группе многоводного кристаллогидрата и воды в сиботактической группе гексагидрата перхлората магния, цинка или кадмия. Ион  $ClO_4^-$  в разбавленных растворах имеет симметрию правильного тетраэдра ( $T_d$ ), а затем искажается до симметрии  $C_{3v}$  (рис. 3.14, 3.49), т.е. сначала свободный, а затем заходит во вторую гидратную оболочку катиона. При переходе от сиботактической группы на основе многоводного кристаллогидрата к сиботактической группе на основе гексагидрата симметрия иона  $ClO_4^-$  не меняется.

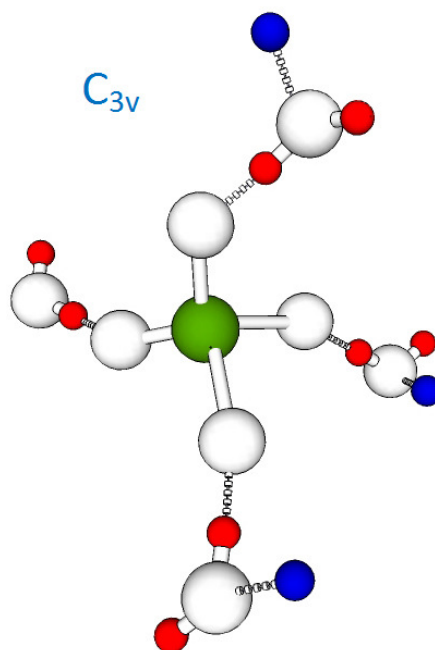


Рис. 3.49. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в симботактической группе на основе гексагидрата перхлората магния. Симметрия –  $C_{3v}$ .

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

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

На рис. 3.50 представлены политермы растворимости перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана в интервале концентраций  $0,1 < m < 3,5$  моль/1000г воды. Для системы перхлорат алюминия – вода положение эвтектической точки соответствует 1.09 m. При концентрации 1.5m на политерме наблюдается максимум. После 2m раствор стеклется.

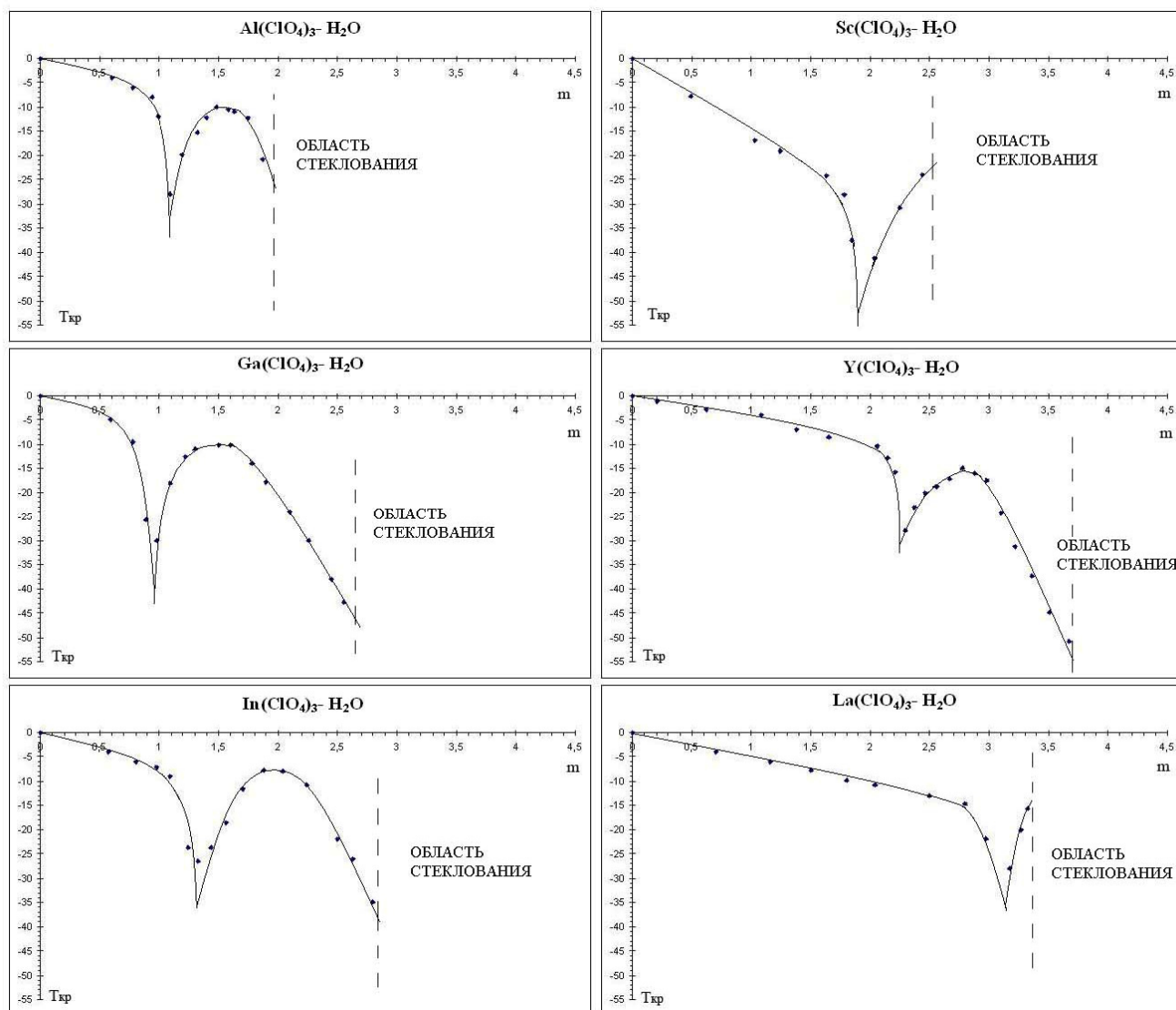


Рис. 3.50. Политермы растворимости перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана.

Ранее авторы работы [35] предсказали вид политермы растворимости перхлората алюминия по данным ИК–спектроскопии. По результатам исследования во всем изученном интервале концентраций (0,1–2,12 моль/л) полуширина полосы ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) валентного колебания O–H воды остается больше  $\Delta\nu_{1/2}$  для чистой воды ( $400\text{ см}^{-1}$ ). Общее увеличение в интервале концентраций 0,1–2,12 моль/л составляет  $300\text{ см}^{-1}$ . Характер зависимости  $\Delta\nu_{1/2} = f(c)$  позволил авторам разделить диапазон концентраций на три зоны: меньше 1 моль/л; 1–1,5 моль/л; больше 1,5 моль/л. Такое деление концентрационной области существования раствора соответствует

полученным экспериментальным криоскопическим данным (рис. 3.50): первая зона – разбавленного раствора – до точки эвтектики; вторая зона – от эвтектической концентрации до концентрации, которой соответствует максимум на политерме (1,5m); и третья зона – после концентрации 1,5m. Наиболее проблематична именно эта третья зона. Перекрывание областей стеклования и эвтектических составов, зависимость температуры замерзания от кислотности среды в этой области концентраций не позволило получить полную политерму растворимости.

Состав кристаллогидрата определенный по положению максимума на политерме растворимости соответствует 36–37 молекулам воды.

На рис. 3.50 представлены политермы растворимости перхлоратов галлия и индия. Качественное сходство политерм между собой и аналогичной зависимостью для перхлората алюминия очевидно. Температуры замерзания эвтектических составов определяются экстраполяцией ( $-30 - -40^{\circ}\text{C}$ ). На всех кривых имеет место максимум, где существует неустойчивое химическое соединение с температурой плавления  $-10^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, после концентрации 1,87 моль/кг воды для перхлората алюминия, 2,55 моль/кг воды для перхлората галлия и 2,8 моль/кг воды для перхлората индия – начинаются области стеклования растворов.

Эвтектическая концентрация может быть оценена по данным вискозиметрии. Так в работах [134-136] была отмечена зависимость положения инверсионной концентрации ( $m_i$ , моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) от радиуса катиона. Общая картина соответствует типу электролита, когда один ион гидратирован положительно (по терминологии Самойлова [32]), другой – отрицательно. Смещение  $m_i$  от  $\text{Al}^{3+}$  к  $\text{La}^{3+}$  в область больших концентраций указывает, что положительная гидратация катиона выражена тем слабее, чем больше его радиус. Согласно нашим представлениям, инверсионная концентрация служит границей деления раствора на две зоны: доинверсионная концентрация соответствует области растворов, где применима модель Френка и Вена, и постинверсионная концентрация, которая соответствует концентрированному раствору с иными модельными представлениями. Другие особые точки данный метод не обнаруживает. Найденные эвтектические составы (табл. 10) соответствуют имеющимся в литературе данным по относительной ди-



намической вязкости растворов перхлоратов Al, Ga, In, Sc, La. Исключение составляет раствор перхлората иттрия, для которого по данным [134-136]  $\Delta m = (m_i - m_{\text{eut}})$  составляет значение 0,4 м.

**Таблица 10.** Значения инверсионной ( $m_i$ ) и эвтектической ( $m_{\text{eut}}$ ) концентраций.

Соль	$m_i$ [моль/1000г H <sub>2</sub> O] [134-136]	$m_{\text{eut}}$ [данная работа]	$m_{\text{кр}}$ [данная работа]
Al(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,08	1,09	1,56
Ga(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,2	0,92	1,5
In(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,38	1,3	2
Sc(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,57	1,83	-
Y(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	1,86	2,26	2,8
La(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,09	3,02	-

В четвертом столбце указана моляльность раствора ( $m_{\text{кр}}$ ) в максимуме после эвтектики на политерме растворимости.

Как отмечалось ранее в работе [137], положение эвтектической концентрации на политерме растворимости зависит от природы катиона, от числа молекул воды, входящих в кристаллогидрат, кристаллизующийся в эвтектике, от состава сиботактической группы.

Принимая во внимание, что эвтектическую концентрацию в растворе нужно рассматривать не как точку, а как область раствора в районе эвтектики, расширяющуюся по мере увеличения температуры [1], не следует ожидать полного совпадения полученных значений эвтектических и инверсионных концентраций. Важно отметить, что положение  $m_{\text{eut}}$  для растворов перхлоратов III группы лежит в области весьма низких концентраций. Наличие максимума на политерме растворимости свидетельствует о том, что в области эвтектики кристаллизуется вода

и криогидраты. Это означает, что в этих растворах модель Френка и Вена и классические представления о гидратации лежат в области малых концентраций.

Обнаружилось сходство общего вида политерм растворимости изученных перхлоратов металлов III группы и растворов кислот (в т.ч.  $\text{HClO}_4$ ) 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 [138].

Наличие максимума на политерме растворимости свидетельствует о существовании в растворе неустойчивого химического соединения, с примерным составом  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ .

Подтверждением существования многоводных кристаллогидратов перхлоратов металлов III группы являются обнаружение трех гидратных оболочек у катионов алюминия, хрома, родия в работах Сандстрема и Кристиансона спектроскопическим методом двойного дифференцирования [72, 87], значение гидратного числа иона  $\text{Al}^{+3}$  (равное 32) опубликованное Робинсоном и Стоксом [139].

Причину существования в эвтектике многоводных соединений (типа криогидратов) в изученных системах, на наш взгляд, можно объяснить следующим образом. Известно [140], что в концентрированном растворе гидролиз становится локализованным. Образующиеся устойчивые мостики (катион..... $\text{OH}^-$ ..... $\text{H}_3\text{O}^+$ ) могут держать большое количество воды, поэтому нам представляется возможным существование соответствующих многоводных кристаллогидратов при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$ . По мере концентрирования раствора, воды по отношению к соли становится все меньше, происходят структурно-вынужденные процессы перестройки одной доминирующей структуры в другую [39, 41, 141], содержащую меньшее количество молекул воды в составе сиботактической группы. Эти процессы, как правило, сопровождаются стеклованием. Примером является система с перхлоратом стронция [142], в которой явление стеклования с точки зрения структурных превращений объяснено существованием и взаимопревращением

двух кристаллогидратных форм на основе гексагидрата и тетрагидрата перхлората стронция.

Что касается политерм растворимости перхлоратов дополнительной подгруппы III группы ПС, то достоверно получены только  $m_{\text{cut}}$  (табл.10, рис. 3.50). Многоводные кристаллогидраты фиксируются в водном растворе  $Y(\text{ClO}_4)_3$  (20 молекул воды). В водных растворах перхлоратов скандия и лантана получить максимумы не удалось из-за увеличения  $m_{\text{cut}}$  и перекрывания областей существования максимума и стеклования.

Как было упомянуто ранее, в используемой модели строения водных растворов электролитов ключевым является понятие сиботактических групп. Впервые введенная Г. Стюартом [21] и использованная при развитии модельных представлений о структуре концентрированных растворов [1] сиботактическая группа определена как пространственный способ взаимного упорядочения частиц – структурный тип ассоциатов – образующихся в растворах доэвтектических концентраций и доминирующих в области постэвтектических концентраций.

Рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры соединений перхлоратов алюминия, галлия и скандия показало, что объекты исследования представляют собой изоморфные девятигидраты (табл. 11-13). Катионы металлов в их структуре, связываясь с 6 молекулами воды, образуют координационный полиэдр в форме абсолютно правильного октаэдра (рис. 3.51). Соседние октаэдры, взаимодействуя с молекулами воды посредством водородных связей  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (табл. 12), образуют бесконечные колонны вдоль оси третьего порядка. Каждый октаэдр связывается с соседним через три молекулы воды и в сумме оказывается окруженным шестью молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.52). Такие металло-водные колонны, располагающиеся вдоль осей третьего порядка, разделены в структуре слабо искаженными тетраэдрами  $\text{ClO}_4^-$ . Стабильность трехмерной структуре придают слабые водородные связи между атомами кислорода перхлорат-иона и молекулами воды как связанной с катионами металла, так и несвязанной с последними (табл. 12, рис. 3.52).

**Таблица 11.** Основные кристаллографические данные и некоторые параметры уточнения структур.

Параметры	$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	I	II	III
Формула	H18 Al Cl3 O21	H18 Ga Cl3 O21	H18 Sc Cl3 O21
M	487.47	530.21	505.45
Температура, К	293(2)	293(2)	293(2)
Длина волны, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Тригональная	Тригональная	Тригональная
Пространственная группа	R-3c	R-3c	R-3c
a, Å	10.120(3)	9.9875(12)	10.109(3)
$\alpha$ , град	106.72(2)	106.647(9)	106.79(2)
V, Å <sup>3</sup>	869.5(4)	837.55(16)	865.1(4)
Z	2	2	2
D <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.862	2.102	1.940
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.680	2.227	0.991
Интервал углов $\theta$ , град	3.85 – 36.05	2.54 – 27.50	2.51 – 36.00
Количество собранных/независимых рефлексов	4802 / 1301	7745 / 647	8237 / 1336
Полнота сбора рефлексов в $\theta$ и в %	36.05 93.9 %	27.50 100.0 %	36.00 97.2 %
R1-фактор	0.0766	0.0580	0.0414

**Примечание:**  $M$  – молекулярная масса;  $a, \alpha$  – параметры элементарной ячейки;  $V$  – объем элементарной ячейки;  $Z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке;  $D_x$  – рассчитанная плотность;  $\mu$  – коэффициент поглощения.

**Таблица 12.** Длины водородных связей и величины углов в соединениях  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Длины водородных связей и величины углов		
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{O}^2 \cdots \text{O}^1$ 2.639(5) $\text{H}^{2b} \cdots \text{O}^1$ 1.71(5) Å $\text{O}^2\text{H}^{2b}\text{O}^1$ 172.9°	$\text{O}^1 \cdots \text{O}^2$ 2.632(5) $\text{H}^{1b} \cdots \text{O}^2$ 1.75(5) Å $\text{O}^1\text{H}^{1b}\text{O}^2$ 172.2°	$\text{O}^2 \cdots \text{O}^1$ 2.636(5) $\text{H}^{2a} \cdots \text{O}^1$ 1.74(5) Å $\text{O}^2\text{H}^{2a}\text{O}^1$ 172.8°
$\text{O}^1 \cdots \text{O}^4$ 2.767(5) $\text{H}^{1a} \cdots \text{O}^4$ 2.15(5) Å $\text{O}^1\text{H}^{1a}\text{O}^4$ 135.1°	$\text{O}^2 \cdots \text{O}^4$ 2.745(5), $\text{H}^{2a} \cdots \text{O}^4$ 2.06(5) Å $\text{O}^2\text{H}^{2a}\text{O}^4$ 131.3°	$\text{O}^1 \cdots \text{O}^4$ 2.757(5) $\text{H}^{1a} \cdots \text{O}^4$ 2.22(5) Å $\text{O}^1\text{H}^{1a}\text{O}^4$ 132.3(1)°
$\text{O}^2 \cdots \text{O}^3$ 2.771(5) $\text{H}^{2a} \cdots \text{O}^3$ 1.89(5) Å $\text{O}^2\text{H}^{2a}\text{O}^3$ 173.7(1)°	$\text{O}^1 \cdots \text{O}^3$ 2.800(5) $\text{H}^{1a} \cdots \text{O}^3$ 1.98(5) Å $\text{O}^1\text{H}^{1a}\text{O}^3$ 174.4(1)°	$\text{O}^2 \cdots \text{O}^3$ 2.773(5) $\text{H}^{2b} \cdots \text{O}^3$ 1.97(5) Å $\text{O}^2\text{H}^{2b}\text{O}^3$ 167.3°

**Таблица 13.** Валентные длины связей ( $r$ ) и углы ( $\varphi$ ) в структурах перхлоратов алюминия, галлия, скандия.

Связь	$r$ , Å	Угол	$\varphi$ , град
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$			
$\text{Al}^1\text{-O}^{2a}$	2.0953(19)	$\text{O}^{2a}\text{Al}^1\text{O}^{2b}$	92.27(9)
$\text{Al}^1\text{-O}^2$	2.095(2)	$\text{O}^{2b}\text{Al}^1\text{O}^2$	87.73(9)
$\text{Cl}^1\text{-O}^3$	1.431(2)	$\text{O}^3\text{Cl}^1\text{O}^3$	108.50(19)
$\text{Cl}^1\text{-O}^4$	1.439(4)	$\text{O}^3\text{Cl}^1\text{O}^4$	109.4(2)
$\text{O}^1\text{-H}^{1A}$	0.7920	$\text{O}^3\text{Cl}^1\text{O}^4$	108.1(3)
$\text{O}^2\text{-H}^{2A}$	0.8891	$\text{O}^4\text{Cl}^1\text{O}^4$	113.3(4)
$\text{O}^2\text{-H}^{2B}$	0.9284	$\text{Al}^1\text{O}^2\text{H}^{2A}$	118.0
		$\text{Al}^1\text{O}^2\text{H}^{2B}$	126.8

		$H^{2A}O^2H^{2B}$	110.9
$Ga(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$			
$Ga^{1O^1}$	1.951(3)	$O^{1\Gamma}Ga^{1O^1\Delta}$	90.04(15)
$Cl^{1O^4}$	1.406(6)	$O^{1\Gamma}Ga^{1O^1}$	180.0(2)
$Cl^{1O^3}$	1.425(5)	$O^{1\Delta}Ga^{1O^1}$	89.96(15)
		$O^4Cl^{1O^4e}$	110.9(6)
		$O^4Cl^{1O^3}$	109.0(5)
		$O^{4e}Cl^{1O^3}$	109.9(4)
		$O^3Cl^{1O^3e}$	107.9(5)
$Sc(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$			
$Sc^{1O^2}$	2.0954(13)	$O^{2\text{ж}}Sc^{1O^2\text{з}}$	87.67(6)
$Cl^{1O^4}$	1.427(2)	$O^{2\text{ж}}Sc^{1O^2\text{и}}$	92.33(6)
$Cl^{1O^3}$	1.4306(15)	$O^{2\text{з}}Sc^{1O^2\text{и}}$	180.0
		$O^{4\text{к}}Cl^{1O^4}$	111.7(2)
		$O^4Cl^{1O^3}$	109.19(11)
		$O^3Cl^{1O^3\text{к}}$	108.43(12)

Операторы симметрии, использованные для получения эквивалентных атомов:

а)  $-z, -x, -y$ ; б)  $-y, -z, -x$ ; в)  $-z+1/2, -y-1/2, -x+1/2$ ; г)  $-x+2, -y, -z$ ; д)  $-z+1, -x+1, -y$ ; е)  $-y+1/2, -x+1/2, -z+1/2$ ; ж)  $y, z, x$ ; з)  $-z+1, -x+1, -y+1$ ; и)  $z, x, y$ ; к)  $-x+3/2, -z+1/2, -y+1/2$

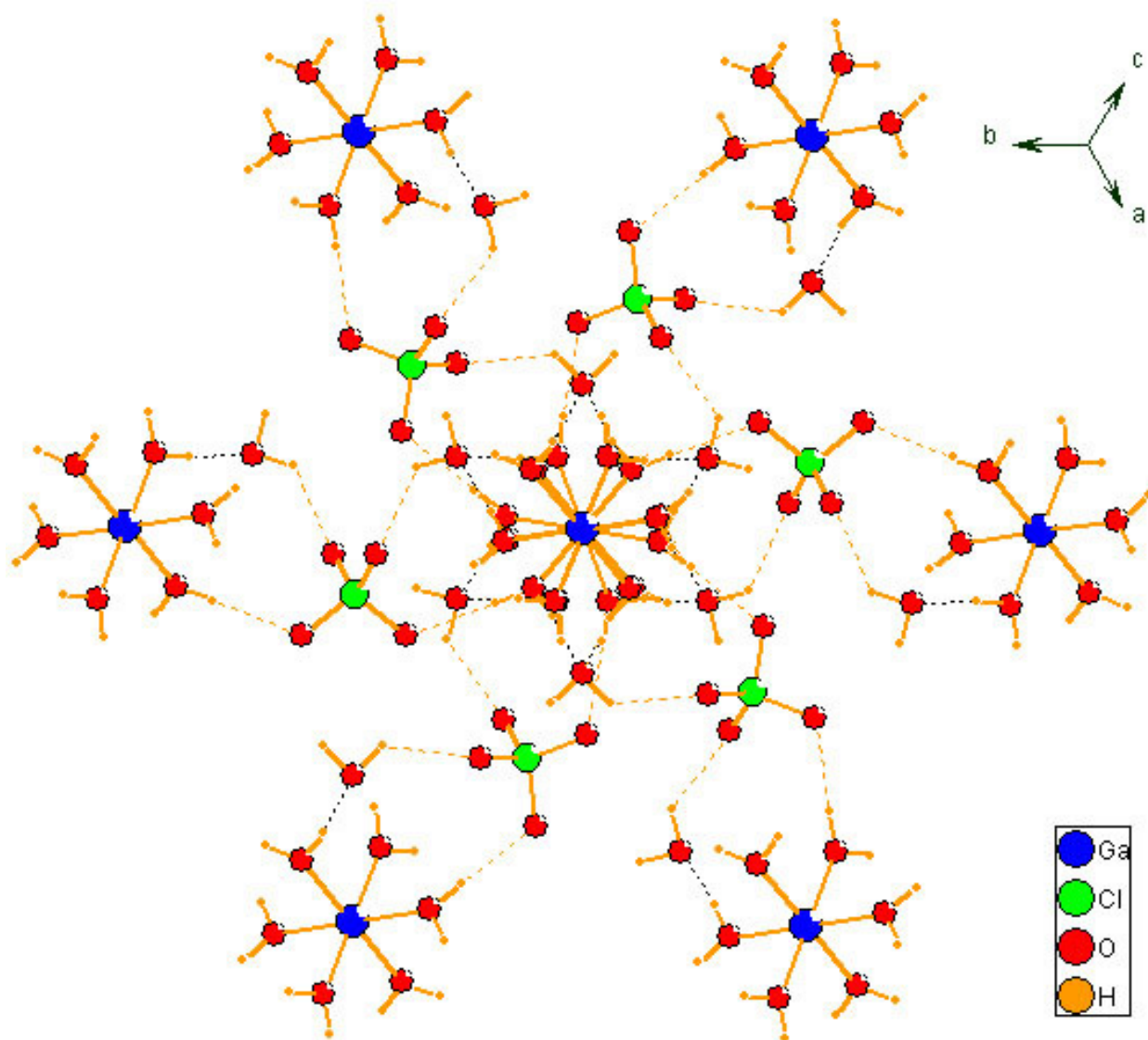


Рис. 3.51. Кристаллическая структура девятиводного кристаллогидрата перхлората галлия.

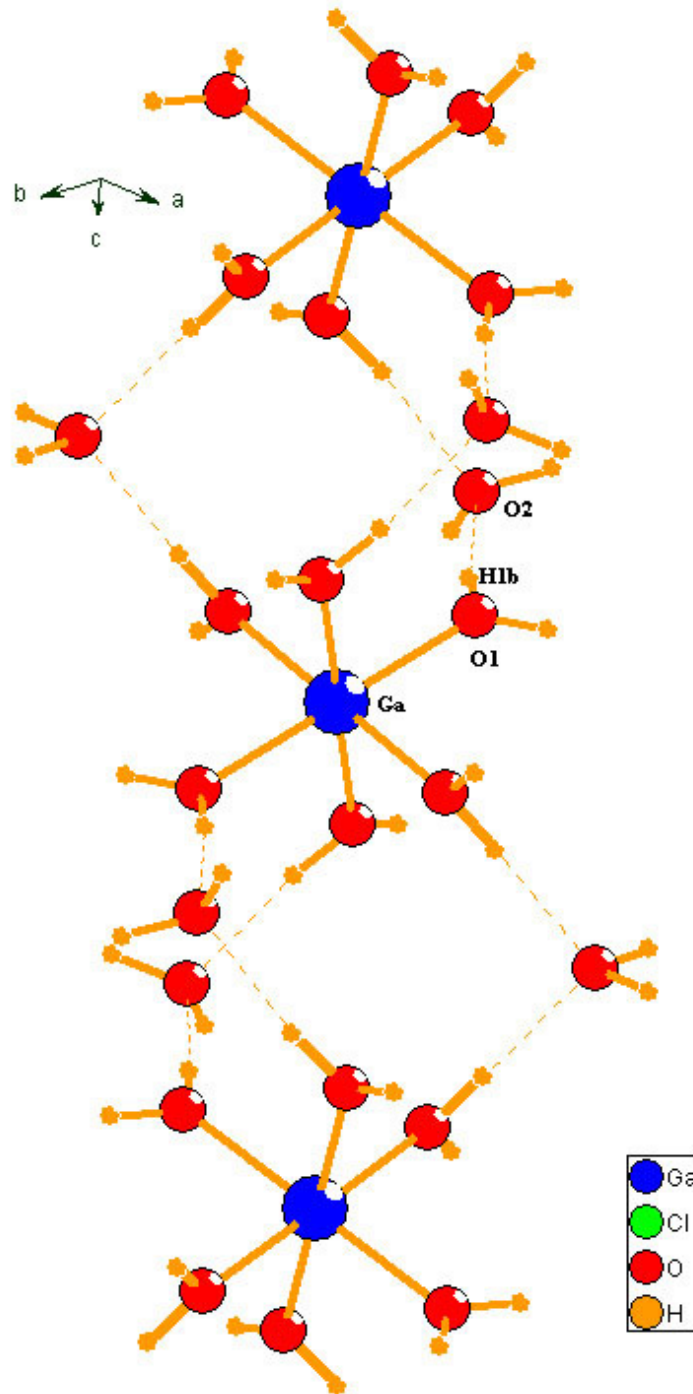


Рис. 3.52. Фрагмент структуры девятиводного кристаллогидрата перхлората галлия.

Ион  $\text{ClO}_4^-$  в кристаллической решетке девятигидрата слабо связан двумя типами водородных связей: две водородные связи с молекулами воды несвязанными с катионами и две – с молекулами воды аквакатионов. Отсюда его координацион-



ное число по воде равно четырем и обнаруживается слабое искажение тетраэдрической симметрии.

Важно отметить, что структура девятиводного перхлората индия, определенная авторами [143], изоморфна выше перечисленным. Для перхлоратов иттрия и лантана девятиводные кристаллогидраты не известны. В литературе [144] есть данные о существовании их гексагидратов.

Из таблицы 11 видно, что в состав элементарной кристаллической ячейки входят две формульные единицы соответствующего кристаллогидрата ( $Z=2$ ). Как было упомянуто выше, линейный размер сиботактической группы (диаметр) был получен из эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей в растворе [133].

В работах [55, 56] методом рентгеноструктурного анализа изучены структуры водных растворов перхлоратов галлия и скандия. Установлено, что в области температур  $0-60^\circ\text{C}$  для перхлората галлия и  $-45-95^\circ\text{C}$  перхлората скандия ионы  $\text{Ga}^{+3}$  и  $\text{Sc}^{+3}$  координируют в первой гидратной сфере 6 молекул воды на расстояниях  $1.95\text{\AA}$  и  $2.15\text{\AA}$  соответственно. Аквакатионы формируют вторую координационную сферу на расстояниях  $4.01\text{\AA}$  ( $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ ) – 18 молекул и  $4.10\text{\AA}$  ( $\text{Sc}(\text{ClO}_4)_3$ ) – 16 молекул.

Из эксперимента по рассеянию рентгеновских лучей в [137] была получена другая информация для водных растворов перхлоратов алюминия – линейный размер сиботактической группы.

Таким образом, установлено, что из подкисленных водных растворов исследуемых перхлоратов металлов III группы при комнатной температуре кристаллизуются изоморфные девятиводные кристаллогидраты. В состав элементарной кристаллической ячейки входят 2 формульные единицы соответствующего кристаллогидрата, что для подкисленной системы  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3-n\text{H}_2\text{O}$  совпадает с составом сиботактической группы в концентрированном растворе.

На рис. 3.53, 3.54 приведен общий вид спектров водных растворов перхлоратов металлов III группы в областях обертона  $\nu^{02}_{\text{OH}}$  (рис. 3.53), основного тона валентных колебаний  $\nu^{01}_{\text{OH}}$  и деформационных колебаний молекул воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  (рис. 3.54). Как видно, с увеличением концентрации поглощение чистой воды с

максимумом  $6850 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  уменьшается (рис. 3.53). Спектр насыщенного раствора представляет сложную полосу с максимумом  $7000 \pm 3 \text{ см}^{-1}$  и плечом  $\sim 6830 \text{ см}^{-1}$ . По мере концентрирования широкая полоса чистой воды переходит в другую полосу для насыщенного раствора. В области частот  $3800\text{--}2900 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные О-Н колебания основного тона воды (рис. 3.54). Изменения контура полосы основного тона валентных колебаний аналогичны выше рассмотренным изменениям в области обертона. С увеличением концентрации соли в спектрах водных растворов перхлоратов металлов III группы уменьшается поглощение чистой воды, появляется новая полоса с максимумом  $3565 \text{ см}^{-1}$ , которой не было в спектре чистой воды, и слабая полоса  $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$ . В области  $2050\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  с ростом концентрации наблюдается увеличение поглощения полосы деформационных колебаний О-Н воды со смещением положения максимума (рис. 3.54).

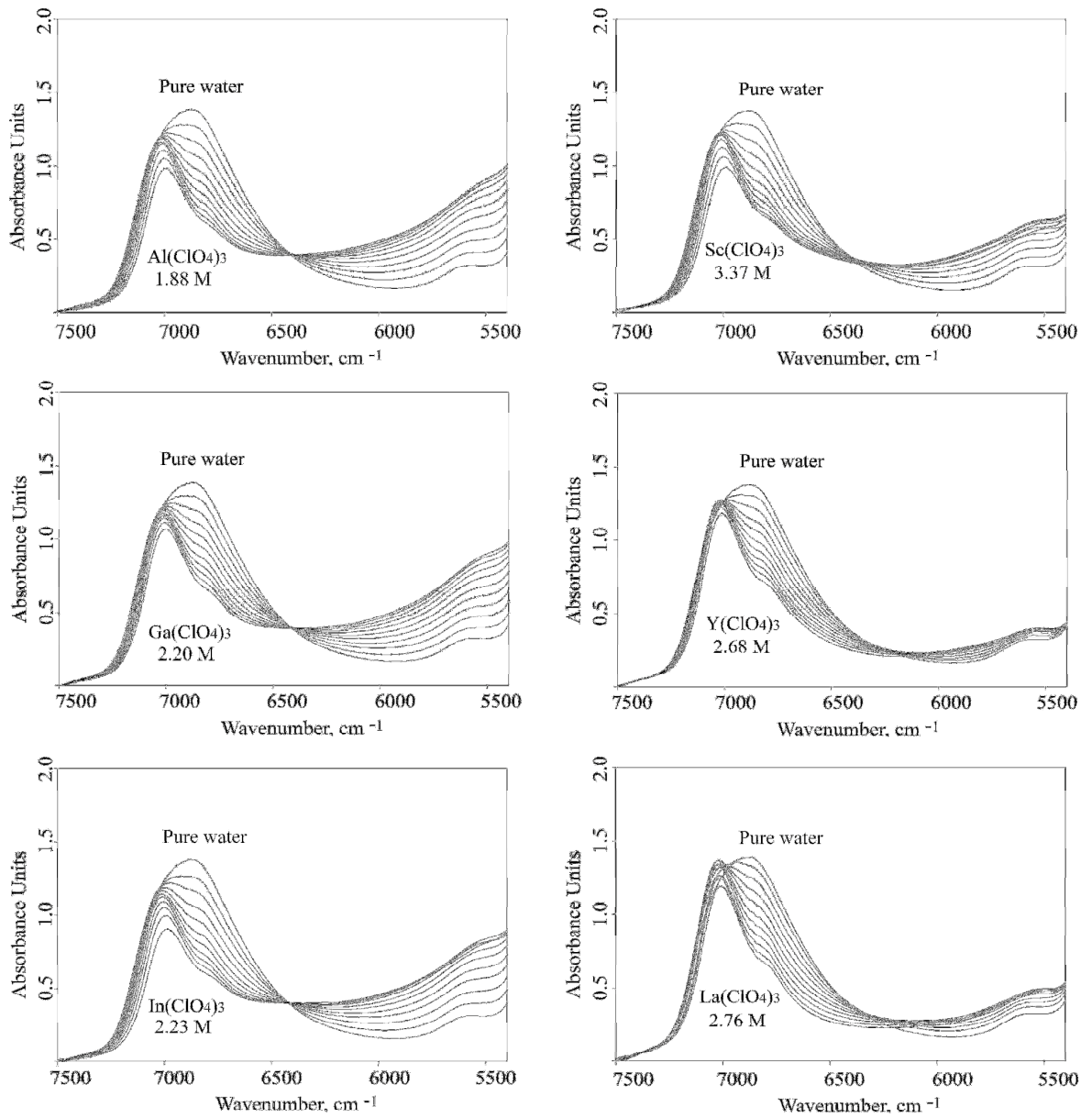


Рис. 3.53. БИК спектры воды и водных растворов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана.

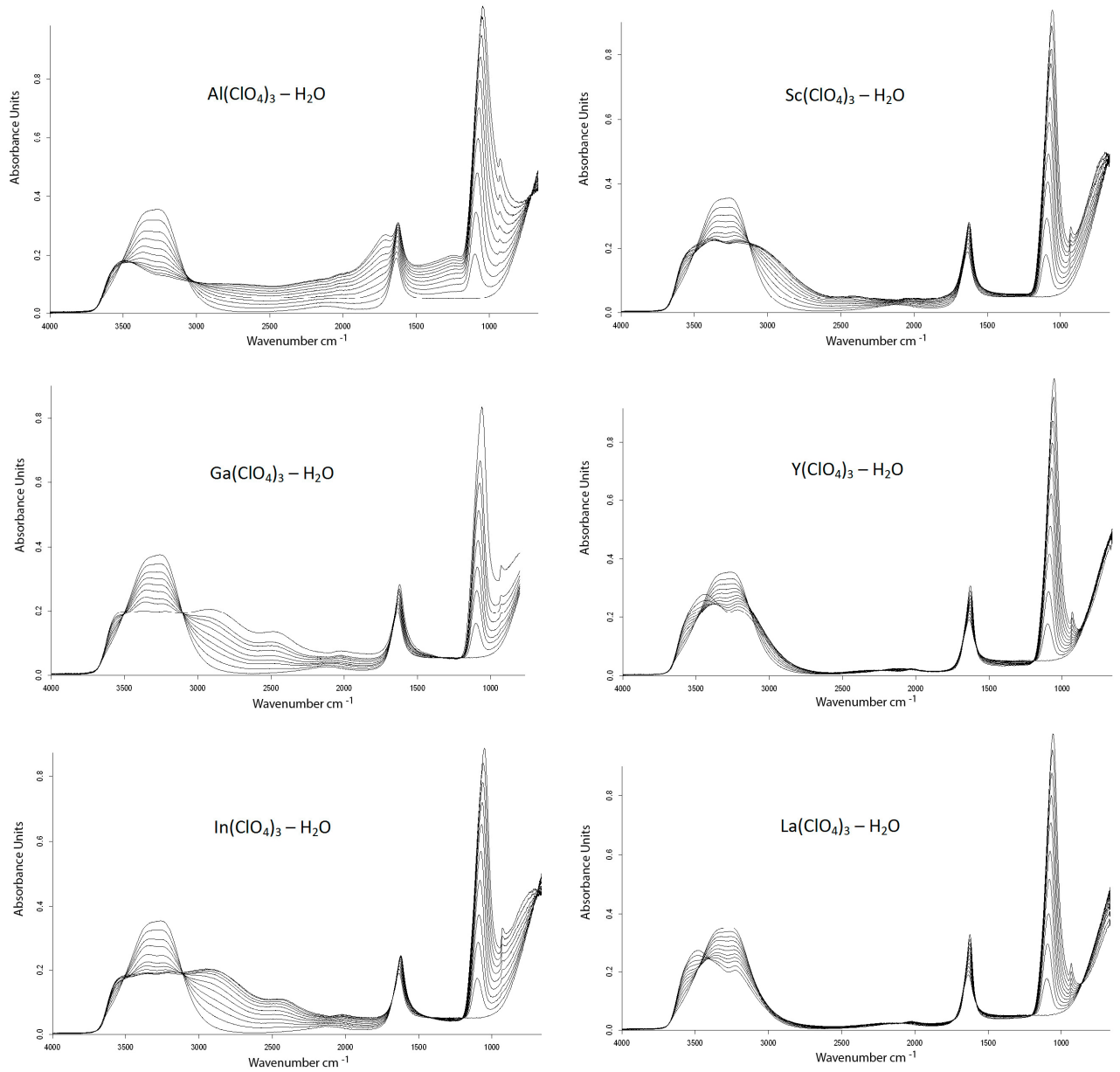


Рис. 3.54. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлоратов алюминия, галлия, индия, скандия, иттрия, лантана.

Вид спектров водных растворов перхлоратов металлов III группы отличается от спектров водных растворов перхлоратов металлов I и II групп. Из-за сильного взаимодействия катион  $M^{+3}$ -вода, растворы значительно гидролизваны. В спектрах (рис. 3.54) мы видим полосы поглощения, которые относятся к полосам собственных колебаний иона  $H_3O^+$  (полносимметричные валентные ОН колебания на  $2500\text{ см}^{-1}$ , антисимметричные валентные ОН колебания на  $2700\text{ см}^{-1}$ , деформационные  $H_3O^+$  колебания в области  $1500 - 1700\text{ см}^{-1}$ ).

Матрицы экспериментальных данных БИК- и НПВО были обработаны хемометрическим анализом. Результаты хемометрического анализа спектральных данных водных растворов перхлоратов металлов III группы дополнительной подгруппы (Sc, Y, La) показали наличие трех спектральных форм воды в системе, которые интерпретируются также как в случае растворов перхлоратов металлов II группы ПС (чистая вода, вода в синдиотактической группе многоводного кристаллогидрата и вода в синдиотактической группе менее водного кристаллогидрата) (рис. 3.55). Поскольку после эвтектики начинается доминирование структуры многоводного криогидрата, а затем стеклование, нам не удалось получить полную политерму растворимости. Если бы это удалось, то с большой долей уверенности можно было говорить, какой кристаллогидрат соли будет кристаллизоваться из насыщенного раствора. Третья компонента (третья спектральная форма воды) должна соответствовать появлению и накоплению при увеличении концентрации синдиотактических групп этих кристаллогидратов.

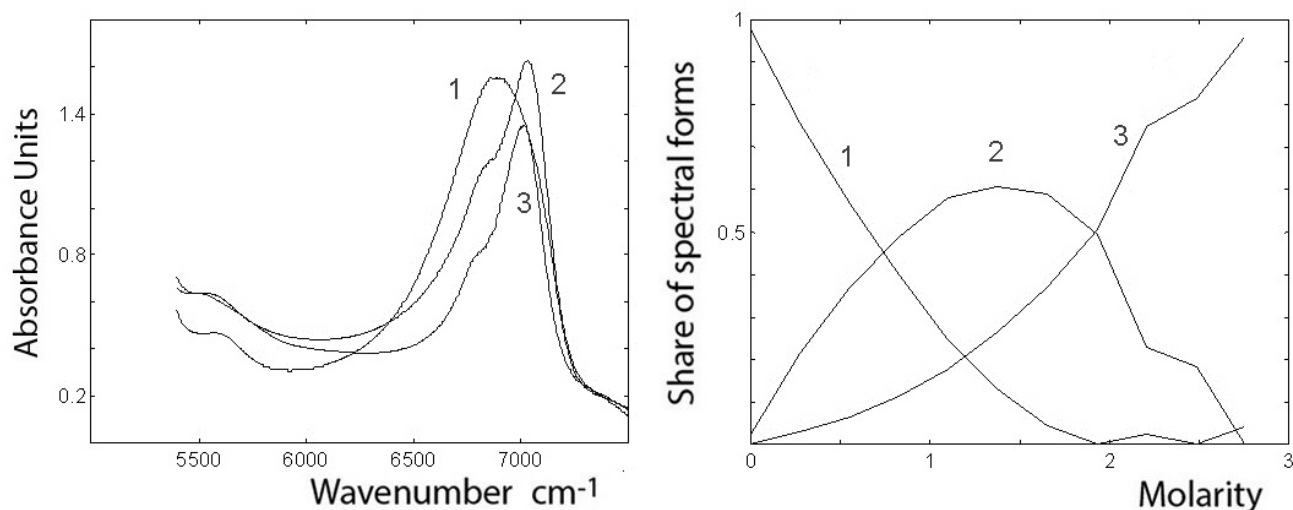


Рис. 3.55. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората лантана в области первого обертона валентных колебаний воды. Обозначения см. в тексте.

Для перхлоратов металлов III группы главной подгруппы (Al, Ga, In) результат расчета показал наличие двух спектральных форм воды (рис. 3.56). В растворах перхлоратов металлов III группы дополнительной подгруппы – три формы (рис. 3.55). Различие мы связываем с сильным гидролизом катионов  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ . Из-за сильного гидролиза в растворах перхлоратов алюминия, галлия, индия вплоть до насыщения существует суперпозиция всех возможных гидроксосоединений, включающих аквагидратированный катион. Поэтому из насыщенных растворов солей стехиометрического состава не следует ожидать кристаллизации  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и существования синбиотических групп, соответствующих его структуре.

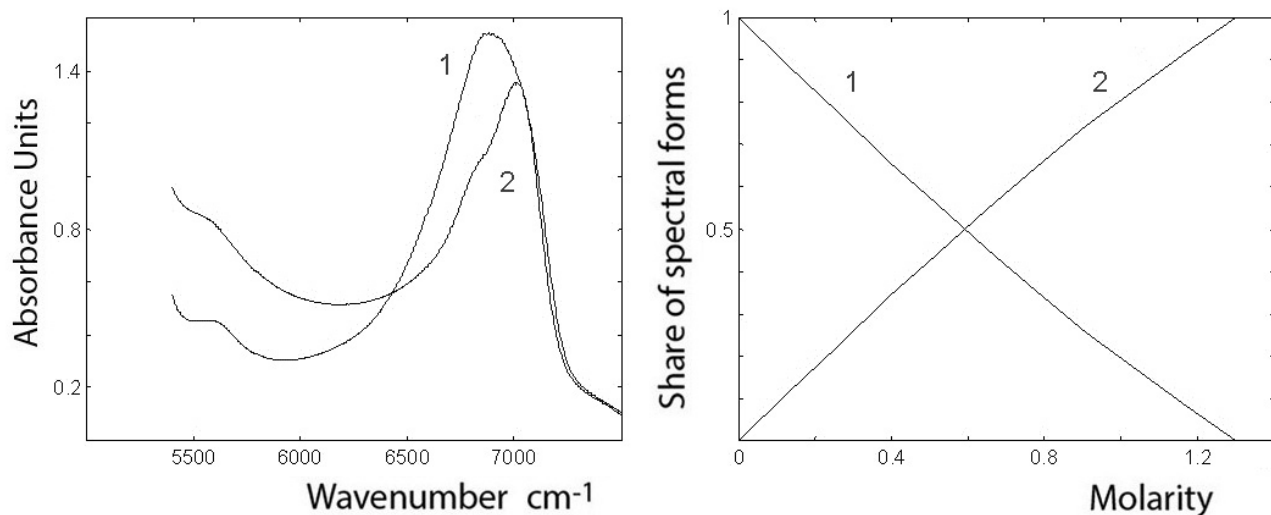


Рис. 3.56. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в стехиометрических растворах перхлората алюминия в области первого обертона валентных колебаний воды. Обозначения см. в тексте.

Был проведен аналогичный эксперимент с хемомтерическим анализом для подкисленных растворов перхлоратов алюминия, галлия и индия. Результат расчета дал три спектральные формы (как в системах дополнительной подгруппы III группы) (рис. 3.57).

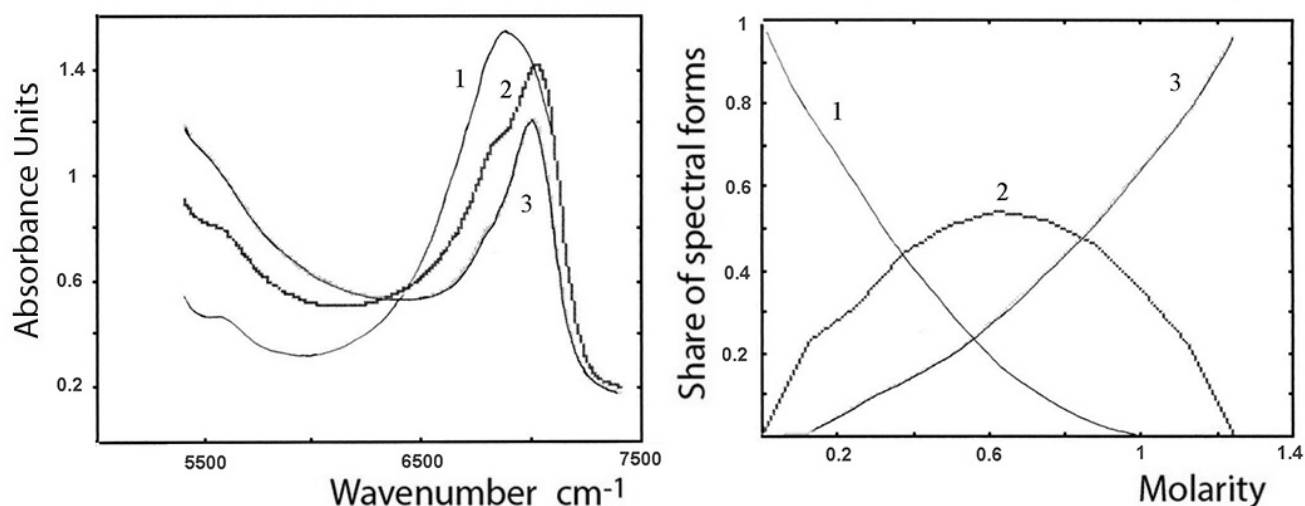


Рис. 3.57. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в подкисленных хлорной ки-

слотой растворах перхлората алюминия в области первого обертона валентных колебаний воды. Обозначения см. в тексте.

С химической точки зрения наличие трех спектральных форм в подкисленном растворе по сравнению с двумя формами у стехиометрического раствора перхлората алюминия мы объясняем тем, что добавленная хлорная кислота подавляет гидролиз, разрушая при этом ассоциаты (полимерные образования, возникшие в результате гидролиза).

Роль иона  $\text{ClO}_4^-$  при формировании структуры водных растворов перхлоратов катионов III группы главной и дополнительной подгрупп различна. Состояние иона  $\text{ClO}_4^-$  зависит от природы катиона и концентрации раствора. В концентрированных подкисленных растворах перхлоратов металлов алюминия, галлия, индия, скандия, где вода теряет функцию растворителя, ион  $\text{ClO}_4^-$  проявляет не свойственную ему в разбавленных растворах протонакцепторную способность. Проявление не характерной для  $\text{ClO}_4^-$  способности образовывать водородные связи подтверждается рентгеноструктурными данными девятиводных кристаллогидратов перхлоратов алюминия, галлия, индия [133, 143]. В этих девятиводных кристаллогидратах ион  $\text{ClO}_4^-$  связан четырьмя водородными связями с молекулами воды, две из которых – это связи со свободными молекулами воды, а две другие – с молекулами воды из аквакатионов (первой гидратной оболочки катионов).

Другая ситуация наблюдается для систем перхлоратов иттрия и лантана, где гидролиз практически отсутствует. Рентгеноструктурные данные показывают, что в структуре кристаллизующихся  $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ион  $\text{ClO}_4^-$  не связан водородными связями с молекулами воды, находится в пустотах, образованных аквакатионами [144]. Отсутствие водородных связей в этом кристаллогидрате позволяет утверждать, что их не будет и в концентрированном растворе. К сожалению, по-видимому, никому из других исследователей пока не удалось получить кристаллы перхлоратов иттрия и лантана, поэтому указанные данные нуждаются в подтверждении.



Данные о состоянии иона  $\text{ClO}_4^-$  в водных растворах перхлоратов металлов III группы ПС получены в результате обработки ИК НПВО и КР спектров водных растворов. Результат представлен на примере системы  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Получено, что в растворах с увеличением концентрации появляются, существуют и взаимопревращаются друг в друга три формы  $\text{ClO}_4^-$  иона: свободный ион  $\text{ClO}_4^-$  (Td), ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактических группах на основе многоводного гидрата ( $\text{C}_{3v}$ ) и ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактических группах на основе девятигидрата ( $\text{C}_{2v}$ ) (рис. 3.14, 3.58–3.64).

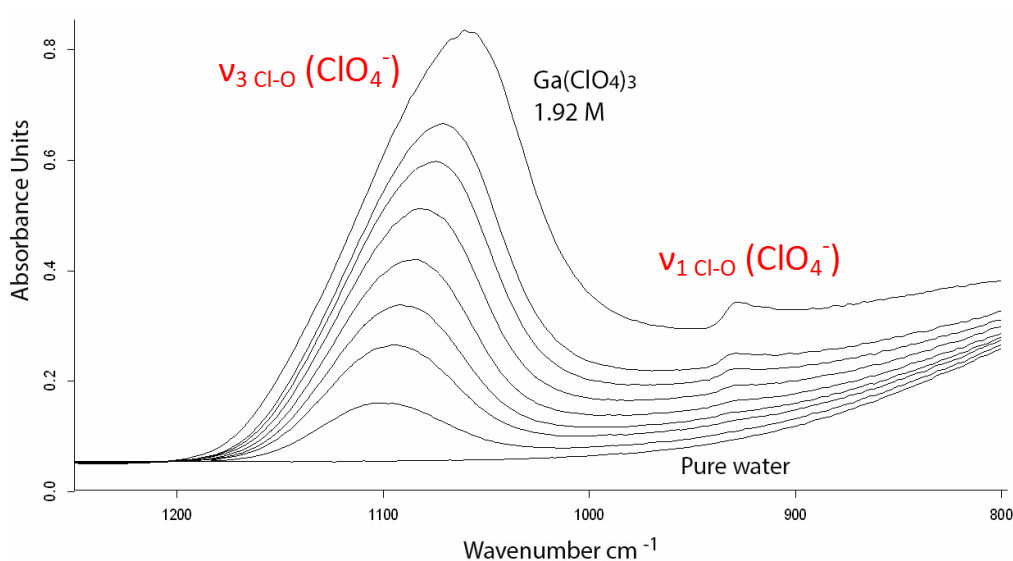


Рис. 3.58. Спектры ИК НПВО воды и водных растворов перхлората галлия в области валентных антисимметричных ( $\nu_3$ ) и полносимметричных ( $\nu_1$ ) колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ .

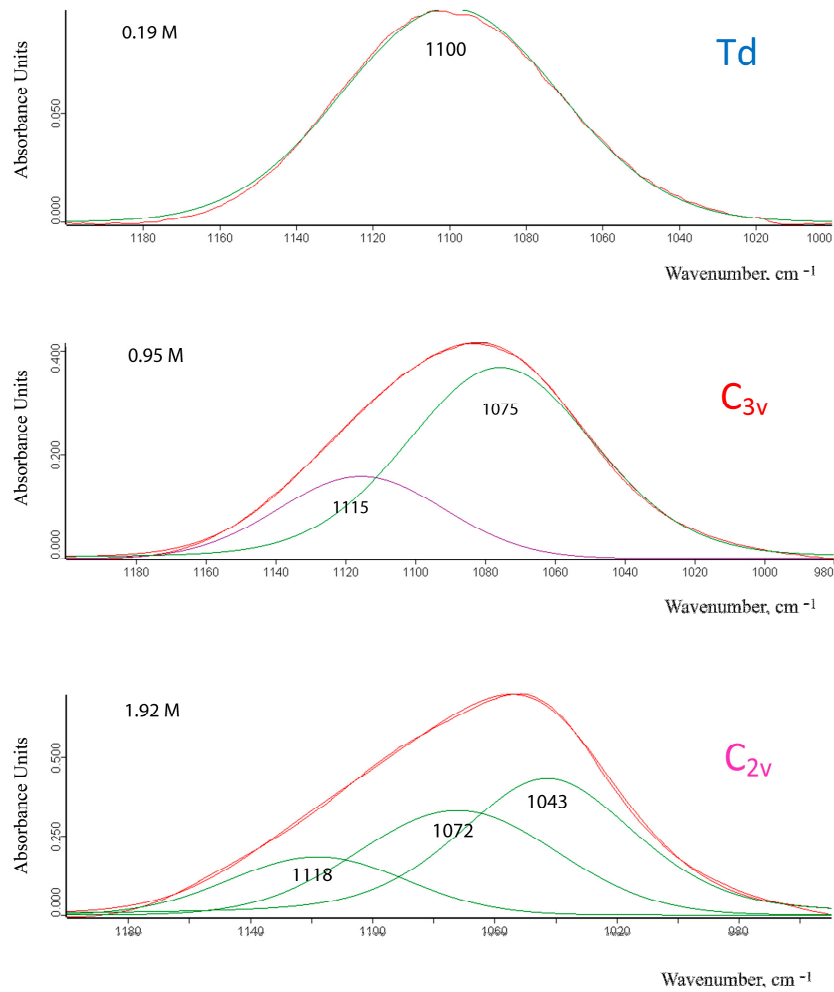


Рис. 3.59. Моделирование контура полосы антисимметричного колебания иона  $\text{ClO}_4^- \nu_3$  (Cl-O) составляющими для растворов перхлората галлия (0.19 M, 0.95 M и 1.92 M).

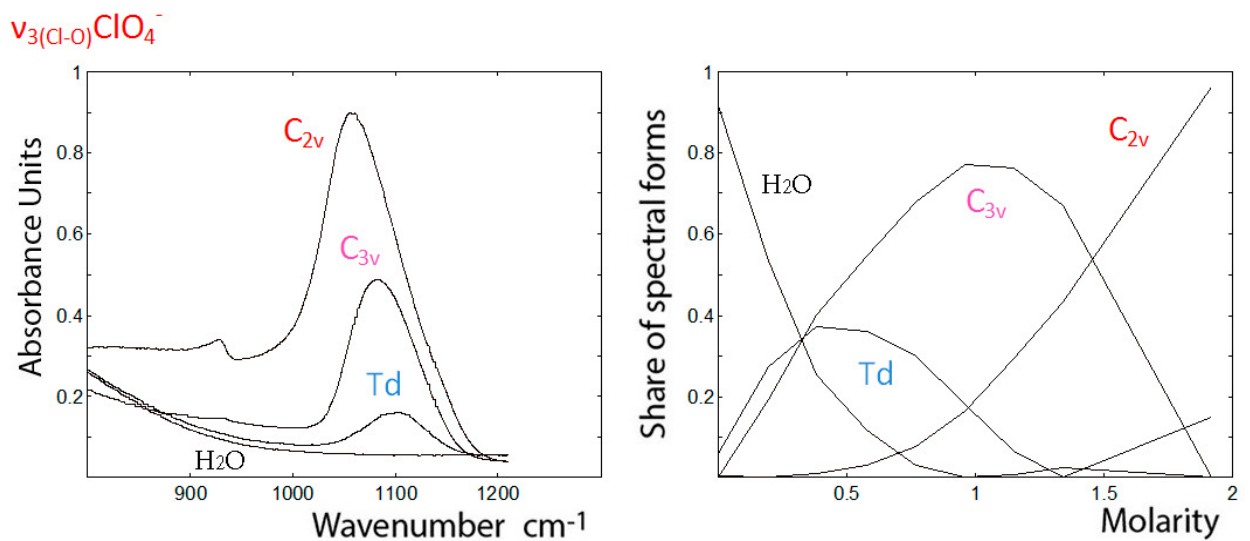


Рис. 3.60. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората галлия в НПВО спектрах в областях валентных антисимметричных и симметричных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$ . Обозначения см. в тексте.

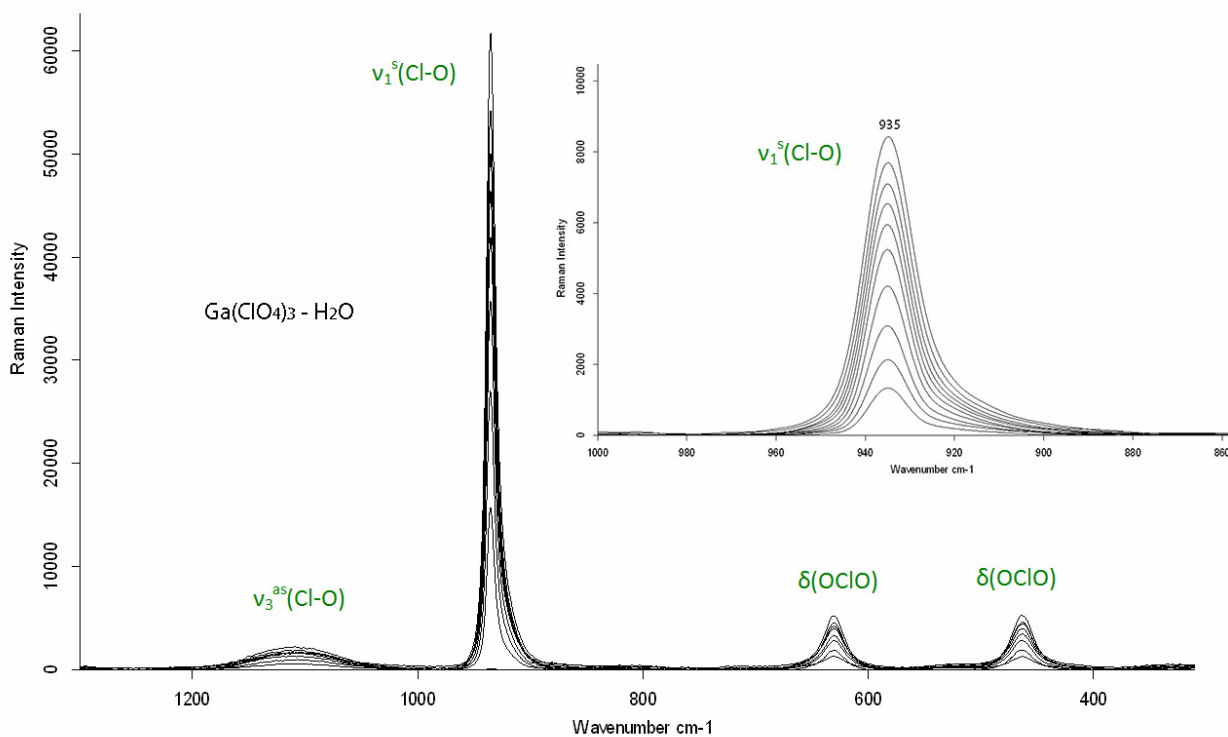


Рис. 3.61. КР спектры водных растворов перхлората галлия. Концентрационный шаг 0.19 М. Максимальная концентрация раствора в серии – 1.92 М.

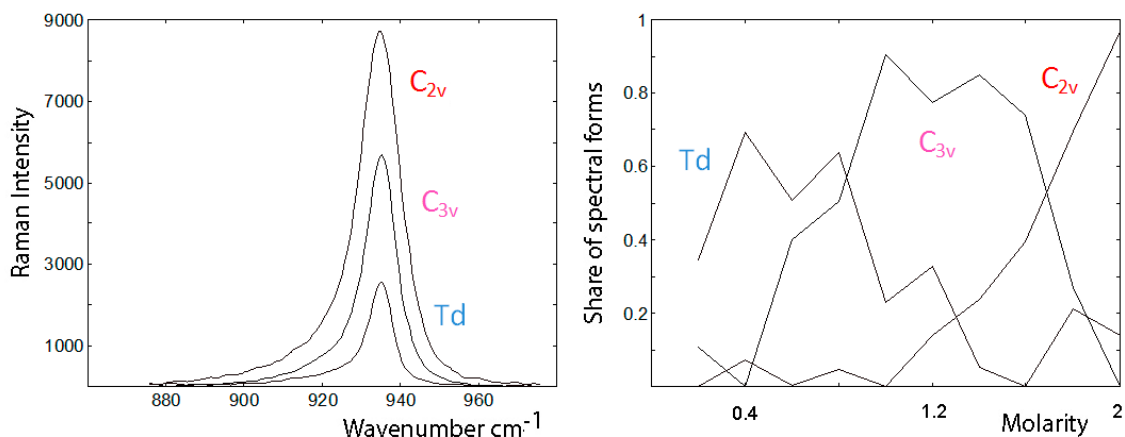


Рис. 3.62. Спектры форм (слева), рассчитанные методом MCR-ALS и диаграммы распределения спектральных форм (справа) в растворах перхлората галлия в области полносимметричных валентных колебаний Cl-O иона  $\text{ClO}_4^-$  в КР спектре. Обозначения см. в тексте.

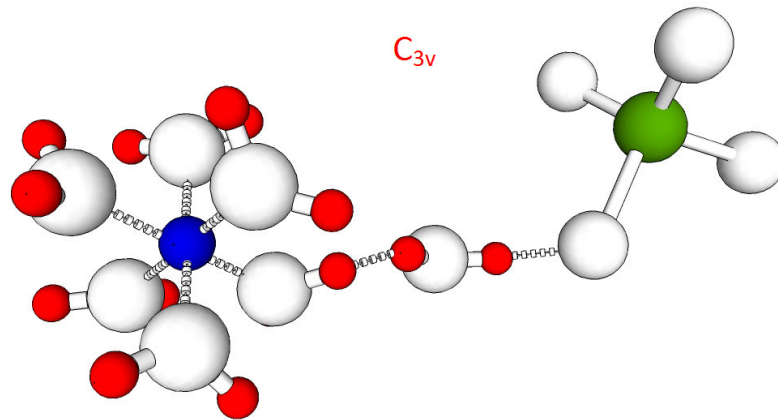


Рис. 3.63. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактической группе на основе многоводного гидрата перхлората галлия. Симметрия –  $C_{3v}$ .

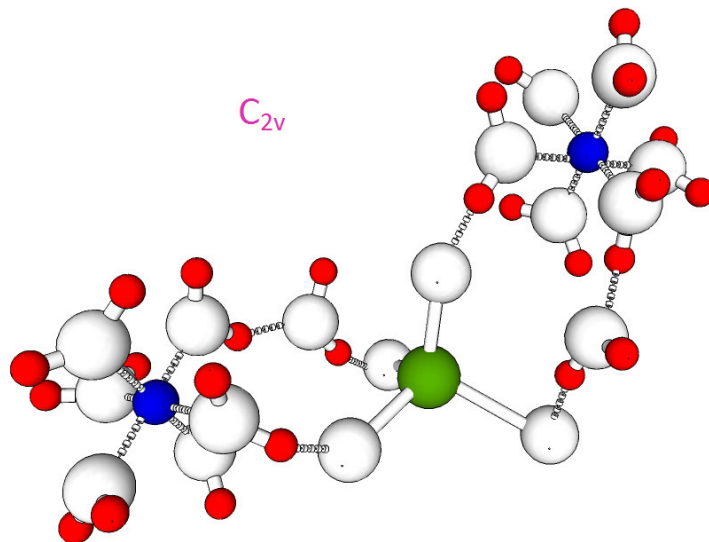


Рис. 3.64. Ион  $\text{ClO}_4^-$  в сиботактической группе на основе девятиводного гидрата перхлората галлия. Симметрия –  $C_{2v}$ .

Таким образом, из полученных здесь результатов следует, что природа катиона оказывает влияние на строение раствора, т.е. имеет место взаимодействие катион-вода.

### 3.5. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА И АНИОНА СОЛИ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ ПО ДАННЫМ БИК СПЕКТРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящей работе измерены БИК спектры водных растворов  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$ , где  $\text{M}^{n+}$ :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  в широком концентрационном интервале (табл. 2). Значения оптических плотностей исследуемых систем объединены в матрицы экспериментальных данных. Матрицы проанализированы методом РСА, который можно трактовать как проецирование данных на подпространство меньшей размерности. В этом методе мы переходим к новым координатам – величинам главных компонент PC1 и PC2. Сжатие данных позволяет представить информацию в более компактном виде, удобном для визуализации и интерпретации [119-122, 145, 146]. Результаты обработки БИК спектров указанных водных растворов представлены в виде диаграммы в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент (рис. 3.65, 3.67, 3.68). Каждой точке на диаграмме соответствует спектр одного из исследуемых растворов. Как видно на рис. 3.65, 3.67, 3.68, объекты группируются в математические кластеры в зависимости от природы катиона и аниона соли.

#### 3.5.1. Проявление природы катиона в БИК спектрах водных растворов электролитов

В первом кластере на рис. 3.65 находятся БИК спектры растворов перхлоратов лития, натрия, кальция, стронция и бария, во втором – перхлората магния, в третьем – перхлоратов цинка и кадмия, в четвертом – перхлората иттрия, в пятом

- перхлората лантана, в шестом – перхлората скандия и в седьмом – перхлоратов алюминия, галлия, индия. Наблюдается соответствие между расположением кластеров и характером взаимодействия катион-вода в аквакомплексе. Количественной мерой характера такого взаимодействия выбрана поляризующая сила катиона (табл. 14).

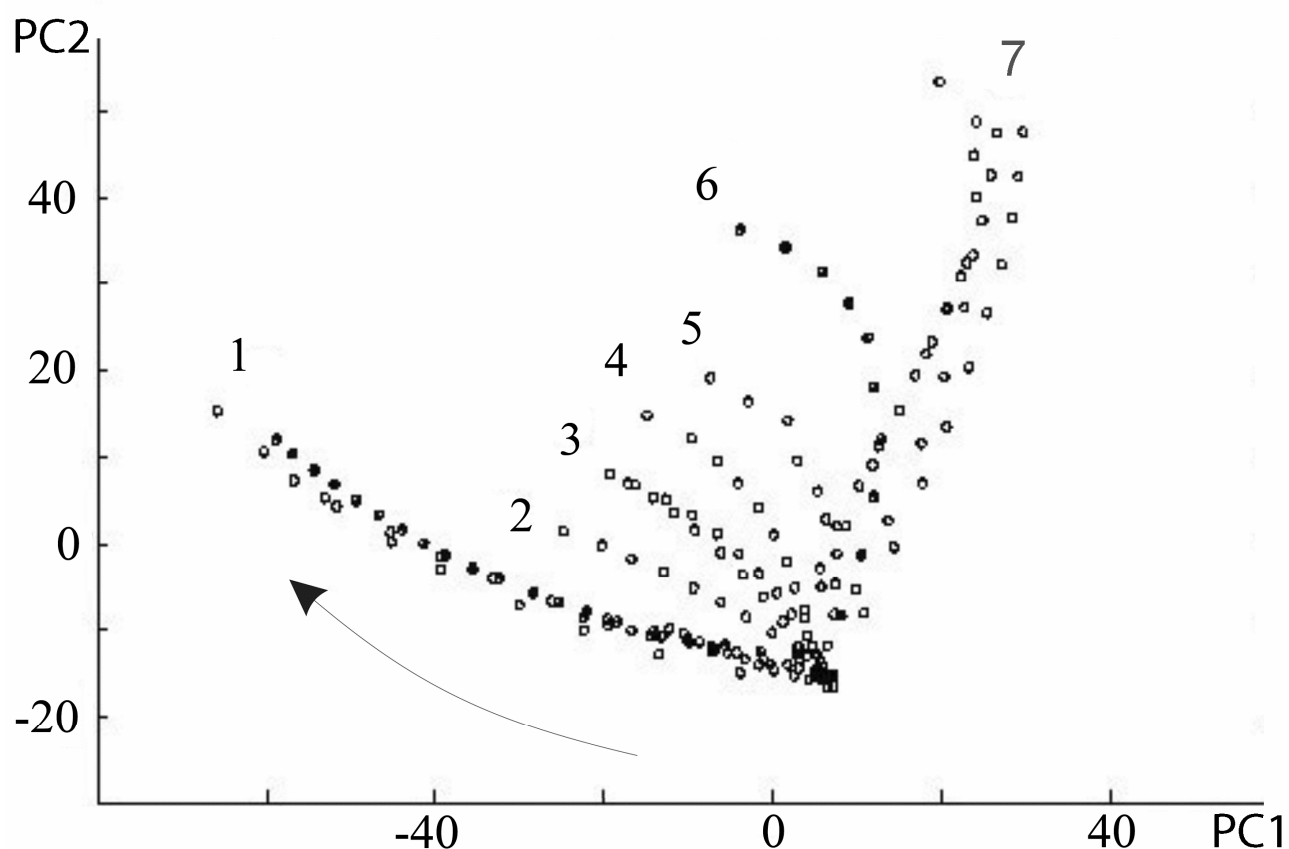


Рис. 3.65. Диаграмма метода РСА для «сшитой» матрицы экспериментальных спектральных данных водных растворов  $M_n^+(ClO_4)_n$ , где 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – кластеры БИК спектров растворов перхлоратов: (1) лития, натрия, кальция, стронция, бария, (2) магния, (3) цинка, кадмия, (4) иттрия, (5) лантана, (6) скандия и (7) алюминия, галлия, индия, соответственно, в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент. Стрелка указывает на увеличение концентрации соли в растворе вплоть до насыщенного раствора.

**Таблица 14.** Характеристики атомов, катионов и водных растворов соответствующих перхлоратов металлов.

Номер кластера	Катионы солей	Валентные электроны атомов	Поляризуемая сила катионов, $P$	Эвтектическая концентрация, $m_{eut}$	Характер взаимодействия $M^{z+}-H_2O$	Энтальпия гидратации катионов, $-\Delta H_2^\circ$	Энтальпия гидратации катионов, $-\Delta H_2^\circ$
1	Li <sup>+</sup>	ns <sup>1</sup>	1.307	3.3	Ион-дипольный	558	519
	Na <sup>+</sup>		1.038	9.21		449	409
	Ca <sup>+2</sup>	ns <sup>2</sup>	1.93	4.15	Ион-дипольный	1668	1577
	Sr <sup>+2</sup>		1.67	3.99		1530	1443
Ba <sup>+2</sup>	1.41		4.02	1392		1305	
2	Mg <sup>+2</sup>	ns <sup>2</sup>	2.9	3.45	Слабо-ковалентный	2007	1921
3	Zn <sup>+2</sup>	(n-1)d <sup>10</sup> ns <sup>2</sup>	3.27	3	Ковалентный	2129	2046
	Cd <sup>+2</sup>		2.817	3.4		1890	1807
4	Y <sup>+3</sup>	(n-1)d <sup>1</sup> ns <sup>2</sup>	3.093	2.26	Слабо-ковалентный	3750	3583
5	La <sup>+3</sup>	(n-1)d <sup>1</sup> ns <sup>2</sup>	2.79	3.02	Слабо-ковалентный	3411	3296

6	Sc <sup>+3</sup>	(n-1)d <sup>1</sup> ns <sup>2</sup>	4.033	1.83	Слабо- ковалентный	4089	3897
7	Al <sup>+3</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>1</sup>	5.547	1.09	Ковалентный	4788	4665
	Ga <sup>+3</sup>		5.796	0.92		4813	4700
	In <sup>+3</sup>		4.338	1.3		4240	4112

Примечание: Эвтектическая концентрация [моль/кг H<sub>2</sub>O]; Энтальпия гидратации катионов [кДж/моль];



Эта величина использована в работах [147, 148] для интерпретации спектральных данных. Установлено, что максимум полосы валентного колебания воды в растворах хлоридов I-III групп [147] и частоты колебаний иона  $\text{NO}_3^-$  в мономерах [148] зависят от поляризующей силы катиона. Поляризующая сила ( $P$ ) равна поляризующему потенциалу, поправленному на эффективность экранирования  $S_{\text{eff}}$  [149]:

$$P = z / (r S_{\text{eff}}) \quad (3)$$

$$S_{\text{eff}} = 5 z^{1.27} / (I_z \sqrt{r}) \quad (4)$$

где  $z$  – заряд (Кл);  $r$  – кристаллографический радиус катиона (Å);  $I_z$  –  $z$ -й потенциал ионизации соответствующего металла (В);  $S_{\text{eff}}$  – эффективность с которой электронная оболочка катиона экранирует его ядерный заряд [149].

Численные значения поляризующей силы представлены в табл. 14. Первый кластер включает катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  со значениями поляризующей силы 1.04 – 1.93, они характеризуются ион-дипольным взаимодействием катион-вода. Вторым кластером – катион  $\text{Mg}^{+2}$  ( $P = 2.90$ ). Третий – катионы  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ , где  $P$  в интервале 2.82 – 3.27. Четвертый – катион  $\text{Y}^{+3}$  ( $P = 3.09$ ), пятый – катион  $\text{La}^{+3}$  ( $P = 2.79$ ). Шестой – катион  $\text{Sc}^{+3}$  ( $P = 4.03$ ). Седьмой – катионы  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{In}^{+3}$ , характеризующиеся наиболее сильным взаимодействием катион – вода, со значениями  $P$  от 4.34 до 5.80.

С нашей точки зрения, такая корреляция составов кластеров со значениями поляризующей силы катиона свидетельствует об отражении особенностей электронного строения катионов в БИК спектрах растворов солей. Положение кластера перхлората магния отдельно от кластера перхлоратов цинка и кадмия, несмотря на близкие значения поляризующей силы, является следствием индивидуальной особенности природы катиона  $\text{Mg}^{+2}$ . Это обусловлено строением вакантных электронных оболочек (табл. 14), которое не учитывается в уравнении (3), но

имеет значение при образовании аквакомплексов. Таким образом, наряду с наиболее важными параметрами катиона, определяющими характер его взаимодействия с водой (заряд, радиус и сродство к электрону), имеют значение также число, симметрия, энергетические уровни вакантных орбиталей и электронная поляризация [6].

Кроме того, нами обнаружена корреляция поляризующих сил катионов и эвтектических концентраций водных растворов исследуемых перхлоратов (рис. 3.66).

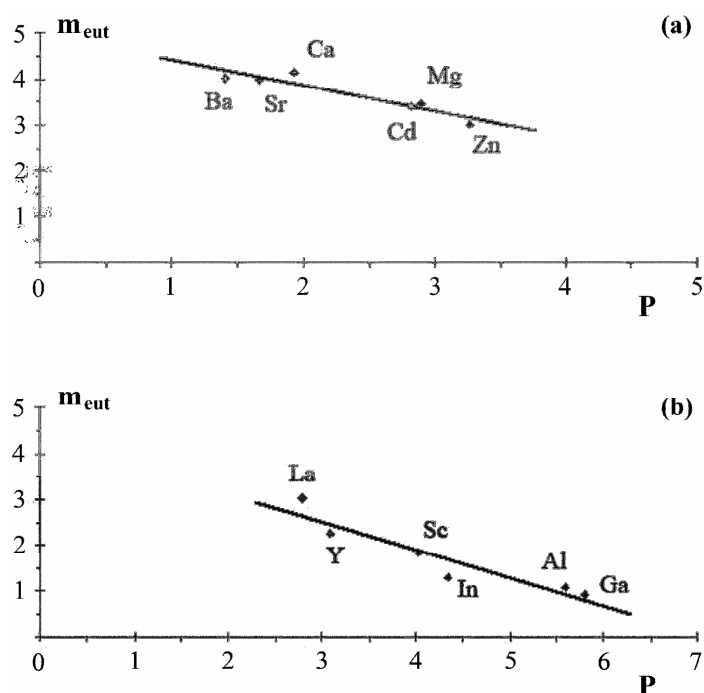


Рис. 3.66. Корреляция поляризующих сил катионов (P) и эвтектических концентраций ( $m_{eut}$ ) водных растворов  $M(ClO_4)_2$  (a) and  $M(ClO_4)_3$  (b).

Таким образом, на основании полученных корреляций (рис. 3.66) можно заключить следующее. Чем больше значение поляризующей силы катиона, тем сильнее катион взаимодействует с молекулами воды. Следствием этого, с нашей точки зрения, является большее разрушение собственной структуры воды и увеличение числа молекул воды, вовлекаемых из раствора в сферу влияния катиона. Интервал концентраций растворов, где доминирует собственная структура воды и при охлаждении раствора кристаллизуется лед, уменьшается, а значит, уменьша-

ется величина эвтектической концентрации, т.е. уменьшается область концентрации, где растворителем является вода. Таким образом, в растворах перхлоратов металлов, при отсутствии комплексообразования, эвтектическая концентрация определяется природой катиона. Можно полагать, что основной причиной смены доминирующей структуры раствора в точке эвтектики является изменение состояния катиона в растворе от акватированного к состоянию в сиботактической группе в качестве центрального звена новых структурных единиц.

### **3.5.2. Проявление природы аниона в БИК спектрах водных растворов электролитов**

Методом PCA проанализирован набор БИК спектров водных растворов солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ . На рис. 3.67, 3.68 показаны диаграммы в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент. Каждой точке на диаграмме соответствует спектр одного из исследуемых растворов. Как видно из рис. 3.67, 3.68 объекты группируются в математические кластеры в зависимости от природы аниона соли, выражающейся, в первую очередь, в особенностях взаимодействия аниона с водой. В первый кластер попадают перхлораты лития и натрия, во второй – нитраты лития и натрия, в третий – хлориды лития и натрия, в четвертый – сульфат натрия. Кластеры водных растворов исследуемых солей расположены в последовательности  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 3.67, 3.68).

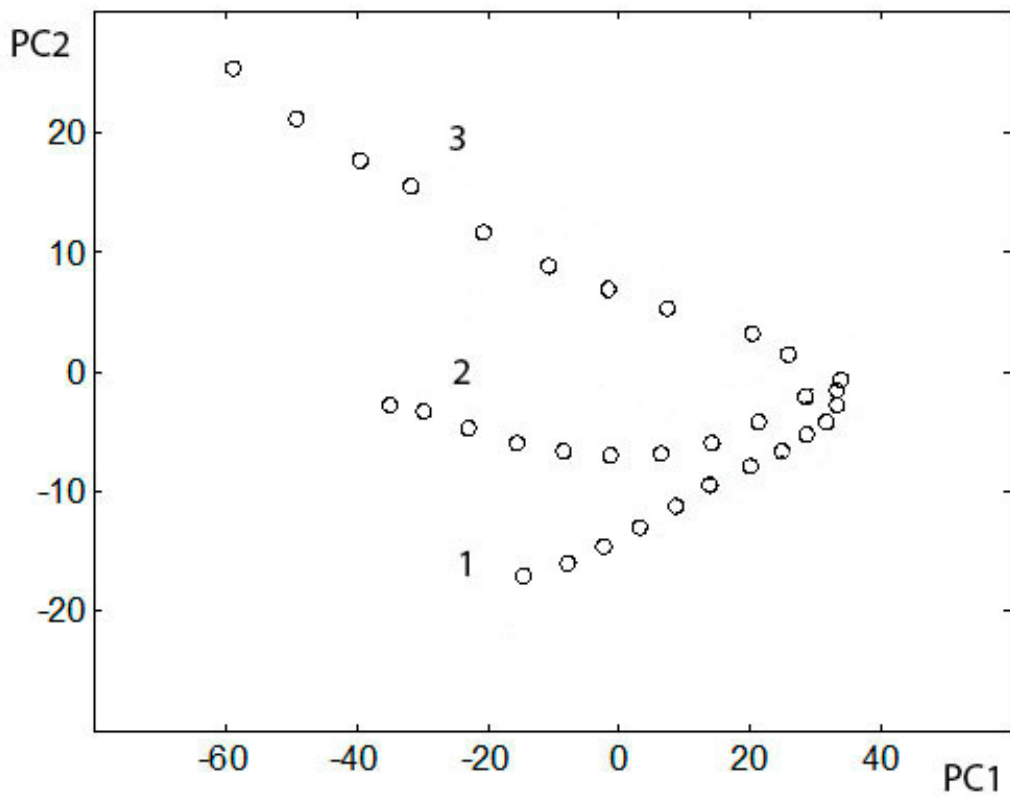


Рис. 3.67. Диаграмма PCA для «сшитой» матрицы экспериментальных спектральных данных водных растворов. 1, 2, 3 – кластеры ИК спектров растворов перхлората лития (1), нитрата лития (2), хлорида лития (3) в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент.

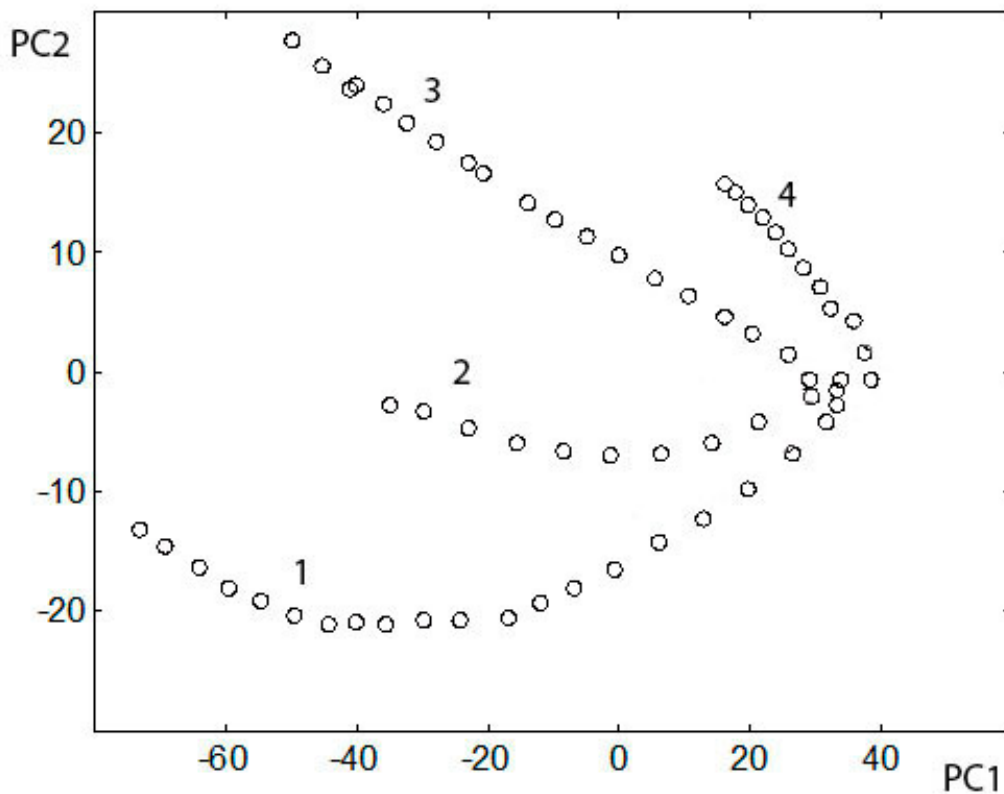


Рис. 3.68. Диаграмма PCA для «сшитой» матрицы экспериментальных спектральных данных водных растворов. 1, 2, 3, 4 – кластеры ИК спектров растворов перхлората натрия (1), нитрата натрия (2), хлорида натрия (3) и сульфата натрия (4) в координатах первой (PC1) и второй (PC2) главных компонент.

В работе Кристиансона [87] проанализированы ИК спектры водных растворов натриевых солей. Были определены положения максимумов полос поглощения  $\nu_{\text{OD}}$  валентных колебаний воды (HDO) в исследуемых растворах солей. Установлено, что сила взаимодействия между анионом и координированными молекулами воды возрастает в следующем ряду:  $\text{ClO}_4^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ , протон-акцепторная способность анионов коррелирует с поверхностными зарядами. Сделан вывод, что анионы  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  в водных растворах формируют более слабые, а  $\text{SO}_4^{2-}$  анион более сильные водородные связи с координированными молекулами воды.

кулами воды, по сравнению со средним значением водородных связей между молекулами в чистой воде.

В таблице 15 сведены данные по энтальпиям гидратации анионов [150, 151]. Энтальпия гидратации аниона рассчитана в работе [150] по формуле:  $\Delta H_{\text{гид}}^{\circ} = \frac{-700z^2}{r}$ ,  $r$  (Å) - кристаллический радиус по Полингу для иона  $\text{Cl}^-$  и  $r = r_t + 0.3$  для ионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , где  $r_t$ -термохимический радиус. Величины энтальпий гидратации анионов в работе [151] определены при допущении равенства энтальпий гидратаций ионов гидроксила и гидроксония. Очевидно, что результаты, полученные методом PCA коррелируют с величинами энтальпий гидратации анионов как относительной мерой прочности связывания воды анионами.

**Таблица 15.** Корреляция распределения БИК спектров водных растворов электролитов на диаграмме PCA с энтальпией гидратации аниона и энтальпией водородной связи.

Тип и последовательность анионов на диаграмме PCA	Энтальпии гидратации анионов, кДж/моль [150]	Энтальпии гидратации анионов, кДж/моль [151]
$\text{ClO}_4^-$	-229	-200
$\text{NO}_3^-$	-314	-284
$\text{Cl}^-$	-381	-326
$\text{SO}_4^{2-}$	-1059	-

На диаграмме PCA снизу вверх исследуемые системы располагаются по принципу увеличения силы взаимодействия ионов с молекулами воды, что выполняется как для анионов [87], так и для катионов [6].

На рис. 3.69 изображены БИК спектры воды и концентрированных водных растворов солей лития и натрия, соответственно. Максимум полосы поглощения воды  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в спектрах водных растворов солей лития смещается в высокочастотную область тем сильнее, чем слабее взаимодействие аниона с водой. Энергия связи вода – анион уменьшается в ряду  $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . Этим объясняется большее смещение максимумов полос поглощения воды, связанной с указанными анионами в высокочастотную область (в сторону воды с разорванными водородными связями) и меньшее перекрытие полос воды и воды связанной с анионом. Для спектров водных растворов солей натрия получен аналогичный ряд положений максимумов относительно чистой воды  $\text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ . Эти наблюдения согласуются с результатами хемометрического анализа спектральных данных водных растворов исследуемых солей (рис. 3.67, 3.68), а также коррелируют с выводами Кристиансона [87].

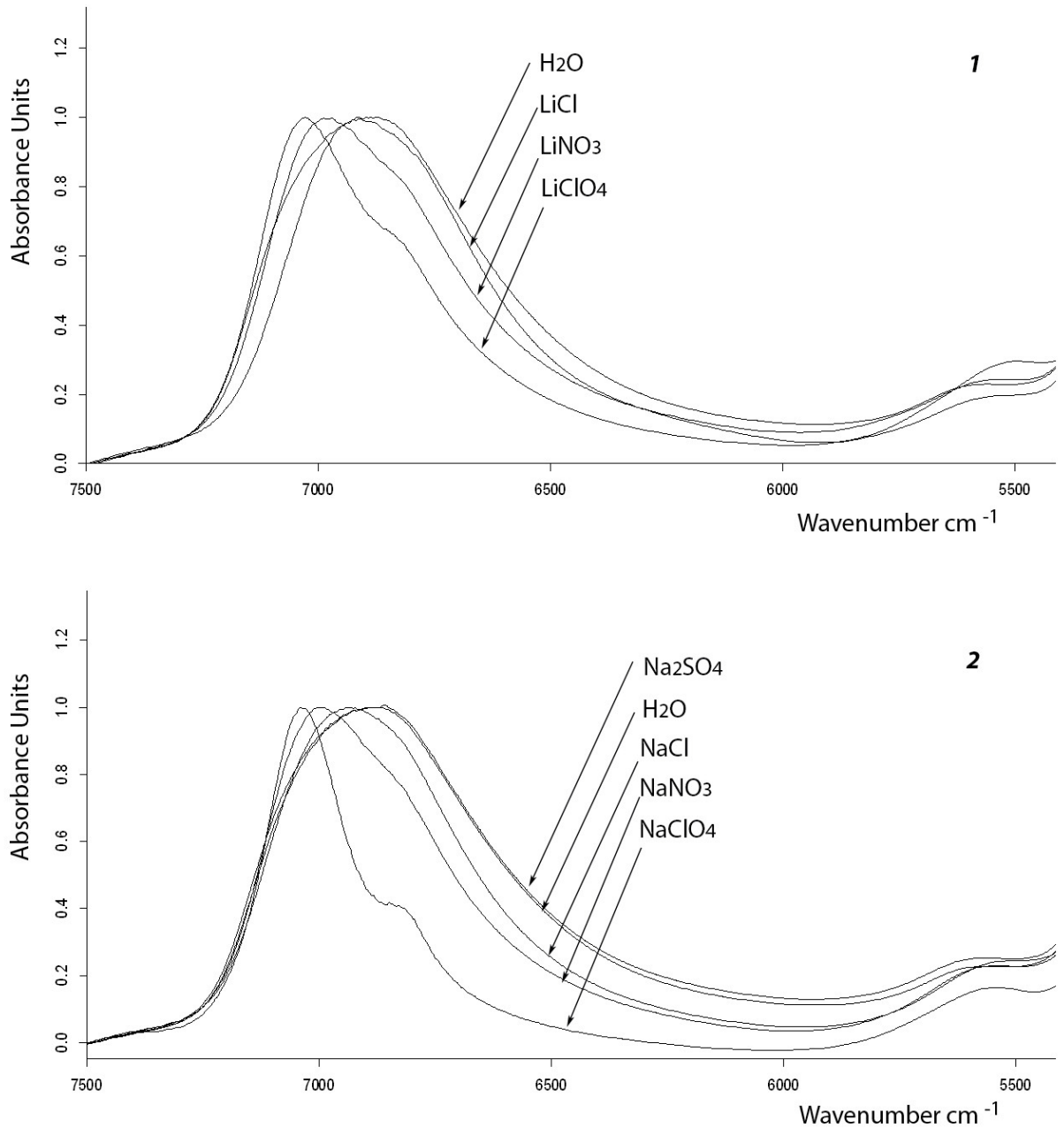


Рис. 3.69. БИК спектры воды и концентрированных водных растворов солей лития (1) и натрия (2).

Как уже было упомянуто, на диаграмме РСА каждой точке соответствует спектр одного из исследуемых растворов с определенной концентрацией, соответственно сериям точек в отдельных ветвях соответствуют спектры систем в широком концентрационном диапазоне. Из полученной диаграммы РСА следует, что спектры чистой воды и разбавленных растворов компактно группируются в пра-



вой части диаграммы. По мере увеличения концентрации соли, спектры растворов все сильнее отличаются друг от друга, смещаясь справа - налево (рис. 3.69). Из представленных данных следует, что в растворах солей доэвтектических концентраций (разбавленных растворах) природа катиона и аниона почти не проявляется. С нашей точки зрения это объясняется тем, что в указанной концентрационной области доминирует структура воды.

Таким образом, показана перспективность применения хемометрического анализа к широким неразрешенным полосам спектров в БИК области для изучения водных растворов электролитов, обнаружена дифференциация объектов исследования в зависимости от природы катиона и аниона соли, отмечено сохранение зависимостей характеристик свободных атомов в сложных растворных системах, как было предсказано в работах [7, 152].

## 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  $\text{ClO}_4^-$  иона) интерпретированы с позиций феноменологической модели строения водных растворов электролитов. Достоверность выводов, полученных на основании такого подхода, подтверждена согласованностью результатов различных спектральных методов (БИК, ИК НПВО, КР) в областях проявления валентных и деформационных колебаний воды и  $\text{ClO}_4^-$  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. Впервые 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, поляризующая) находят отражение в положении кластеров на диаграмме РСА.

5. Предложен общий взгляд на строение раствора. В разбавленных растворах (дозэвтектических) доминирует структура чистой воды, акватированные катионы и «свободные» ионы  $\text{ClO}_4^-$ . С ростом концентрации в системе образуются и накапливаются ассоциаты (сиботактические группы), состоящие из катионов, ионов  $\text{ClO}_4^-$  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. Впервые предпринята попытка получения политерм растворимости перхлоратов металлов III группы ПС. В исследуемых системах обнаружены многоводные кристаллогидраты. Стехиометрические водные растворы перхлоратов алюминия, галлия, индия, в отличие от перхлоратов скандия, иттрия, лантана обнаруживают набор собственных колебаний  $\text{H}_3\text{O}^+$ , возрастание сложности хемометрических расчетов и невозможность выделения из концентрированных растворов девятиводных кристаллогидратов. Это объясняется локализованным гидролизом и потерей концентрационной селективности в концентрированных растворах. Общий взгляд на строение раствора сохраняется.
7. Проведен анализ эволюции состояния  $\text{ClO}_4^-$  иона во всем концентрационном интервале растворов перхлоратов. Являясь в разбавленном растворе структуроразрушающим, в постэвтектической области  $\text{ClO}_4^-$  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 включающий в состав сиботактических

групп контактные ионные пары из-за стерического фактора. В случае слабо ковалентного или ковалентного взаимодействия катион – вода (Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sc, Y, La) в растворах перхлоратов образуются синботактические группы с фрагментами исключительно сольватноразделенных ионных пар из-за высокой энтальпии гидратации соответствующих катионов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПС – Периодическая система Д.И. Менделеева

ИК – Инфракрасная спектроскопия

БИК – Ближняя инфракрасная спектроскопия

НПВО – Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

КР – Спектроскопия комбинационного рассеяния света

РСА – Principal component analysis

МCR-ALS – Multivariate curve resolution - alternating least squares

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы: Учеб.пособие.– СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1994. 216с.
- [2] Лилич Л.С. Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов. Химия в вузах. Вып. 4. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1967. 28с.
- [3] Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб. 1887.; «Избранные сочинения» т. III, Л.: Гостехиздат, 1934. 467 с.
- [4] Лилич Л.С. Растворы реальных концентраций как сложные химические системы. IX всесоюзная менделеевская дискуссия «Концентрированные растворы электролитов». Ленинград, 1991.
- [5] Латышева В.А. Системный подход к исследованию свойств растворов. // ЖОХ. 1987. Т. 57. 2167-2179.
- [6] Латышева В.А. Водно-солевые растворы: Системный подход. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. 344с.
- [7] Latysheva V. A., Hefferlin R. Periodic systems of molecules as elements of Shchukarev's "supermatrix", i.e. the chemical element Periodic system. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2004. V. 44. 1202-1209.
- [8] Friedman H.L., Altenberger A.R. Theory of conductance and related isothermal transport coefficients in electrolytes. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78 (6). Part II. P. 4162-4173.
- [9] Zhong E.C., Friedman H.L. Self-diffusion and distinct diffusion of ions in solution. // J. Phys.Chem. 1988. V. 92. P. 1683-1692.
- [10] Hirata F., Friedman H.L., Holz M., Hertz H.G. NMR relaxation study of  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  interaction in aqueous solution. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73 (12). P.6031-6038.
- [11] Rossky P.J., Dudowicz J.B., Tembe B.L., Friedman H.L. Ionic association in model 2-2 electrolyte solutions. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73 (7). P.3372-3383.

- [12] Friedman H.L. Theory of the dielectric constant of solutions. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76 (2). P.1092-1105.
- [13] Friedman H.L., Raineri F.O., Perng B.C. Molecular theory of solvation processes in dipolar and non-dipolar solvents.// J. Mol. Liq. 1995. V.65. P. 7-14.
- [14] Frank H.S., Wen W.Y. Structural Aspects of Ion-Solvent Interaction in aqueous solutions. // Disc. Faraday Soc. 1957. № 24. P. 133-140.
- [15] Джонс Г. Основные начала физической химии. СПб. 1911. 646с.
- [16] Jones H.C. Structural Aspects of Ion- Solvent Interaction in aqueous solutions. // Amer. Chem. Journ. 1905. V. 34. P. 290-310.
- [17] Jones H.C., Davis H. The Freezing-Point. Lowering. Conductivity eys. Washington. 1913. 97р.
- [18] Данилов В.И. Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях. Л.: ОНТИ. 1935. 183с.
- [19] Frenkel Ya. Thermal agitation in solids and liquids. // Ztschr. Phys. 1926., Bd. 35., S.652-669.
- [20] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945, 424с.
- [21] Stewart G.H. X-ray diffraction in water: the nature of molecular association. // Phys. Rev. 1931. Vol. 37. P. 9-16.
- [22] Stewart G.H. Alterations in the nature of a fluid from a gaseous to liquid crystalline conditions as show by X-rays. // Trans. Faraday Soc. 1933. Vol. 29. N.9. P.982-990.
- [23] Stewart G.H. Evidence for the cybotactic group view of the interior of a liquid. // Ind. Jorn. Phys. 1932. Vol. 7. P. 603-615.
- [24] Гумеров В.Н. Парамагнитная релаксация и спектры ЭПР аквакомплексов марганца (II) и хрома (III) в растворах. // Автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд.хим.наук. Казань. 1980. 26с.

- [25] Лилич Л.С., Хрипун М.К., Воронович А.Н. Роль среды при взаимодействии ион-вода. / Сб. Проблемы современной химии координационных соединений. Л.:ЛГУ. 1975- Вып.5. С.51-65.
- [26] Воронович А.Н., Лилич Л.С., Хрипун М.К. Исследование протонной спин-решеточной релаксации в растворах электролитов при высоких температурах. //Журн. теор. и эксп. химии. 1973 Т.9. Вып.1. С.51-55.
- [27] Крестов Г.А., Абросимов В.К. Влияние температуры на отрицательную гидратацию ионов. // Журн. структ. химии. 1967 Т.8. Вып.5. С. 822-826.
- [28] Андреева Т.А. Взаимосвязь растворимости и других физико-химических свойств двойных и тройных водно-солевых систем. // Автореф. дисс. на соиск. уч. степени доктора хим. наук. М.: МХТИ. 1987. 36с.
- [29] Пенкина Н.В. Закономерности изменений вязкости растворов электролитов с температурой и концентрацией. // Журн. Физ. Химии. 1977 Т. 51. Вып.3. С.637-640.
- [30] Портнова С.М., Лященко А.К., Борина А.Ф., Васильева В., Ахматова Ж.Т., Петрова Е.В. Диаграмма растворимости и межионные взаимодействия в системе  $\text{KНСОО} - \text{Ni}(\text{НСОО})_2 - \text{H}_2\text{O}$  // ЖНХ. 1986 . Т.31. Вып.4. С.1068-1075.
- [31] Хрипун М.К. Структурно-вынужденные процессы в концентрированных растворах электролитов. // Автореф. дис. на соиск. учен. степени док. хим. наук. СПб., 1993. 48с.
- [32] Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182с.
- [33] Лилич Л.С., Хрипун М.К. Растворы как химические системы. Донорно-акцепторные реакции в растворах. СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2010. 252с.
- [34] Пенкина Н.В., Смаев В.Н., Овчинникова Р.А. Вязкость и плотность водных растворов перхлоратов катионов III группы. III. Перхлораты скандия, иттрия и лантана. // Деп. в ВИНТИ №2598-74. Москва. 1974.



- [35] Khripun M. K., Myund L. A., Baranova G.I., Smirnova O. A., Maslennikova T. N. Structural transitions in aqueous solutions of aluminum perchlorate. // *Rus. J. General Chem.* 1998. V. 68 (4). 515-520.
- [36] Петрунькин С.П., Тростин В.Н., Крестов Г.А. Структура расплава кристаллогидрата и водных растворов нитрата лития. // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* 1986. Т.29. №6. С.15-19.
- [37] Хрипун М.К., Караван С.В., Булгаков С.А. Взаимосвязь структуры и строения в концентрированных растворах электролитов. // *Сб. Проблемы химии координационных соединений.* Л.:ЛГУ. 1987. Вып.8. С.123-141.
- [38] Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость растворов нитратов лития, натрия, калия и аммония при температурах до 275К. // *ЖПХ.* 1973. Т.46. №12. С.2637-2639.
- [39] Хрипун М.К., Червоненко К.Ю., Киселев А.А., Хрипун А.В. Структурные эффекты и микрогетерогенность в концентрированных растворах и их роль в процессе образования хлоридных комплексов кадмия. // *ЖОХ.* 2001. Т.71. Вып.1. С.25-35.
- [40] Хрипун М.К., Червоненко К.Ю., Киселев А.А., Петрановский В.П. Особенности взаимодействия компонентов в концентрированных растворах многокомпонентных систем. // *ЖОХ.* 2002. Т.72. Вып. 6. С.932-937.
- [41] Киселев А.А., Зубцов М.К., Хрипун М.К. Растворимость хлоридов щелочных металлов в растворах нитратов кадмия и цинка различных концентраций при 25°C. // *Вестник СПбГУ. Сер.4.* 2002. Вып.3. С.51-54.
- [42] Neilson G.W., Enderby J.E. The structure of an aqueous solution of nickel chloride. // *Proc. R. Soc. London. Series A,* 1983. Vol. 390 (1799). P. 353-371.
- [43] Hertz H.G., Mazitov R. An attempt to detect higher ion-ion correlations (microheterogeneity) in aqueous solutions of rubidium and cesium halides. // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* 1981. Bd. 85. S. 1103 - 1112.
- [44] Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. *Справочник.* Л.:Химия, 1972. 246 с.

- [45] Хрипун М.К., Ефимов А.Ю., Червоненко К.Ю. Состояние ионов  $Tb^{+3}$  и  $Nd^{+3}$  в концентрированных растворах электролитов различной природы. // Журн. Струк. хим. 1993. Т.34. N2. С.105-111.
- [46] Хрипун М.К., Ефимов А.Ю., Шматко А.Г. Изучение эволюции микрокомпонентов в концентрированном растворе хлорида лития по данным протонной магнитной релаксации в присутствии  $Mn^{+2}$ . // Журн. Струк. хим. 1985. Т.26. N3. С.88-93.
- [47] Хрипун М.К. Роль структурно-вынужденных эффектов в процессах комплексообразования в концентрированных растворах. // Корд. химия. 1992. Т.18. N7. С.768-783.
- [48] Lindqvist-Reis P. Structure of solvated metal ions. Solution and crystal structure of  $Ga^{+3}$ ,  $In^{+3}$ ,  $Sc^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$  and  $Ca^{+2}$  ions with water and non-aqueous oxygen donor solvents. Doctoral thesis. Department of chemistry. Stockholm. 2000.
- [49] Munoz-Paez A., Diaz-Moreno S., Sanchez Marcos E., Martinez J.M., Pappalardo R.R., Persson I., Sandstrom M., Pattanaik S., Lindqvist-Reis P. EXAFS study of the hydration structure of  $Ga^{+3}$  aqueous solution. Comparison of data from two laboratories. // J. Phys. IV France 7. 1997. C2-647-C2-648.
- [50] Lindqvist-Reis P., Munoz-Paez A., Diaz-Moreno S., Pattanaik S., Persson I., Sandstrom M. // The structure of the hydrated gallium (III), indium (III), chromium (III) ions in aqueous solution. A large angle X-ray scattering and EXAFS study. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. 6675-6683.
- [51] Lindqvist-Reis P., Lamble K., Pattanaik S., Persson I., Sandstrom M. Hydration of the yttrium (III) ion in aqueous solution. An X-ray diffraction and XAFS structural study. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. 402-408.
- [52] Naslund J., Lindqvist-Reis P., Persson I., Sandstrom M. Steric effects control the structure of the solvated lanthanum (III) ion in aqueous, dimethylsulfoxide and N,N'-dimethylpropylene urea solution. An EXAFS and large angle X-ray scattering study. // J. Inorg. Chem. 2000. V. 39(18). 4006-4011.

- [53] Spangberg D., Hermansson K., Lindqvist-Reis P., Jalilehvand F., Sandstrom M., Persson I. Model extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra from molecular dynamics data for  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  aqueous solutions. // J. Phys. Chem. B. 2000. V.104 (45). 10467-10472.
- [54] Jalilehvand F., Spangberg D., Lindqvist-Reis P., Hermansson K., Persson I., Sandstrom M. The hydration of the calcium ion. An EXAFS, large angle X-ray Scattering and molecular dynamics simulation Study. // J. Am. Chem. Soc. 2001.V. 123(3). 431-441.
- [55] Smirnov P., Wakita H., Yamaguchi T. X-ray diffraction study on aqueous scandium (III) perchlorate and chloride solutions over the temperature range -45 to 95 °C. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102 (24). 4802-808.
- [56] Смирнов П.Р., Ямагучи Т. Структура водного раствора перхлората галлия при различных температурах из данных по дифракции рентгеновских лучей. // Журн. Физ. Химии. 2006. Т.80 (1). 94-99.
- [57] Smirnov P., Yamagami M., Wakita H., Yamaguchi T. An X-ray diffraction study on concentrated aqueous calcium nitrate solutions at subzero temperatures. // J. Molecular Liquids. 1997. V. 73,74. 305-316.
- [58] Ohtaki H. X-ray diffraction studies on the structures of metal complexes in solution. // Reviews in Inorg. Chem. 1982. V. 4. 103-177.
- [59] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структура ближнего окружения иона  $\text{Li}^+$  в водных растворах его солей. // ЖОХ. 2006. Т. 76 (2). 187-195.
- [60] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структура ближнего окружения иона  $\text{Na}^+$  в водных растворах его солей. // ЖОХ. 2007. Т. 77 (5). 745-751.
- [61] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структуры ближнего окружения ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  в водных растворах их солей. // ЖОХ. 2007. Т. 77 (12). 1955-1962.
- [62] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структурные параметры ближнего окружения иона  $\text{Ca}^{+2}$  в водных растворах его солей. // ЖОХ. 2009. Т. 79 (8). 1242-1249.

- [63] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структурные параметры ближнего окружения ионов  $\text{Sr}^{+2}$  и  $\text{Ba}^{+2}$  в водных растворах их солей. // ЖОХ. 2011. Т. 81 (2). 182-189.
- [64] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структурные параметры гидратации ионов  $\text{Be}^{+2}$  и  $\text{Mg}^{+2}$  в водных растворах их солей. // ЖОХ. 2008. Т. 78 (9). 1409-1416.
- [65] Смирнов П.Р., Тростин В.Н. Структурные параметры ближнего окружения ионов металлов III группы Периодической системы элементов в водных растворах их солей. // ЖОХ. 2013. Т. 83 (1). 18-28.
- [66] Ohtaki H., Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions. // Chem. Rev. 1993. V. 93. 1157-1204.
- [67] Hunt J.P., Friedman H.L. Aquo complexes of metal ions. // Progress in Inorg. Chem. 1983. V.30. 359-387.
- [68] Subramanian S., Fisher H.F. Near-Infrared spectral studies on the effects of perchlorate and tetrafluoroborate ions on water structure. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76 (1). 84-89.
- [69] McCabe W.C., Fisher H.F. A Near-Infrared spectroscopic method for investigating the hydration of a solute in aqueous solution. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74 (15). 2990-2998.
- [70] McCabe W.C., Subramanian S., Fisher H.F. A Near-Infrared spectroscopic investigation of the effect of temperature on the structure of water. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74 (25). 4360-4369.
- [71] Brink G., Falk M. Infrared spectrum of HDO in aqueous solutions of perchlorates and tetrafluoroborates. // Canad. J. Chem. 1970. V. 48. 3020-3025.
- [72] Bergstrom P., Lindgren J., Read M., Sandstrom M. Infrared spectroscopic evidence for second-sphere hydration in aqueous solutions of  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Rh}^{+3}$ . // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. 7650-7655.

- [73] Chen Yu, Zhang Yun-Hong, Zhao Li-Jun. ATR-FTIR spectroscopic studies on aqueous  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  and  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$  solutions. // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. 537-542.
- [74] Zhang Yun-Hong, Chan C.K. Observations of water monomers in supersaturated  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$  droplets using Raman spectroscopy. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. V. 107. 5956-5962.
- [75] Guo Xin Shou Jing-Jing, Zhang Yun-Hong, Reid J.P. Micro-Raman analysis of association equilibria in supersaturated  $\text{NaClO}_4$  droplets. // *Analyst.* 2010. V. 135. 495-502.
- [76] James D.W., Cutler P.G. Ion-ion-solvent interactions in solution. 10. Group 2 perchlorates in water. // *Aust. J. Chem.* 1986. V. 39. 137-147.
- [77] Frost R.L., James D.W., Appleby R., Mayes R.E. Ion-pair formation and anion relaxation in aqueous solutions of group I perchlorates. A Raman spectral study. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. 3840-3845.
- [78] James D.W., Mayes R.E. Ion-ion-solvent interactions in solution. 8. Spectroscopic studies of the lithium perchlorate/*N,N*-dimethylformamide system. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. 637-642.
- [79] James D.W., Armishaw R.F. Effect of perchlorate salts on the hydrogen bonded structure of water. // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1976. V. 12. 425-434.
- [80] James D.W. Spectroscopic studies of ion-ion-solvent interaction in solutions containing oxyanions. // *Progress in Inorganic Chemistry.* 1985. V. 33. 353-391.
- [81] James D.W., Armishaw R.F. Structure of aqueous solutions: Infrared spectra of the water librational mode in solutions of monovalent halides. // *Aust. J. Chem.* 1975. V. 28. 1179-1186.
- [82] Stangret J., Kostrowicki J. IR study of aqueous metal perchlorate solutions. // *J. Solut. Chem.* 1988. V. 17 (2). 165-173.

- [83] Gowen A.A., Amigo J.M., Tsenkova R. Characterisation of hydrogen bond perturbations in aqueous systems using aquaphotomics and multivariate curve resolution-alternating least squares. // *Analytica Chimica Acta*. 2013. V. 759. 8-20.
- [84] Max J.J., De Blois S., Veileux A., Chapados C. IR spectroscopy of aqueous alkali halides. Factor analysis. // *Can. J. Chem.* 2001. V. 79. 13-21.
- [85] Max J.J., Chapados C. Infrared spectra of cesium chloride aqueous solutions. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113 (16). 6803-6814.
- [86] Max J.J., Chapados C. IR spectroscopy of aqueous alkali halide solutions: Pure salt-solvated water spectra and hydration numbers. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115 (6), 2664-2675.
- [87] Kristiansson O. Hydration of ions in aqueous solution studied by infrared spectroscopy. // *Acta Univ. Upsaliensis*. Part 1. 1989. 1-38.
- [88] Andaloro G., Chirico P., Guzzio G., Leone M., Palma-Vittorelli M.B. Thermal behavior of the near IR absorption of H<sub>2</sub>O and NaClO<sub>4</sub> aqueous solutions. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 66 (1). 335-341.
- [89] Frost R.L., Appleby R., Carick M.T., James D.W. Using Fourier transformations and Raman bandshape analysis to study ion-solvent interactions in aqueous solution. // *Can. J. Spectroscopy*. 1982. V. 27 (3). 82-88.
- [90] Frost R.L., James D.W. Ion-Ion-Solvent Interactions in Solution. 3. Aqueous Solutions of Sodium Nitrate. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*. 1982. V. 78. 3223-3234.
- [91] James D.W., Frost R.L. Ion-ion-solvent interactions in solution. Aqueous solutions of nitrates of cations from Groups IIA and IIIA. // *Aust. J. Chem.* 1982. V. 35 (9). 1793-1806.
- [92] Frost R.L., James D.W. Ion-Ion-Solvent Interactions in Solution. 4. Raman Spectra of Aqueous Solutions of Some Nitrates with Monovalent Cations. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*. 1982. V. 78. 3235-3247.

- [93] Frost R.L., James D.W. Ion-ion-solvent interactions in solution. 6. Aqueous solutions of metal nitrates having cations with incomplete valence shells. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.* 1982. V. 78. 3263-3279.
- [94] Frost R.L., James D.W. Ion-ion-solvent interactions in solution. 5. Influence of added halide, change in temperature and solvent deuteration on ion association in aqueous solutions of nitrate salts. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.* 1982. V. 78. 3249-3261.
- [95] Мюнд Л.А. Применение сравнительного метода для изучения взаимовлияния микрочастиц в водных растворах электролитов по данным колебательной спектроскопии. // *Проблемы современной химии координационных соединений.* Л.: Изд-во Ленинградского. ун-та. 1987. Вып. 8. 141-154.
- [96] Walrafen G.E. Raman spectral studies of the effects of perchlorate ion on water structure. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52 (8). 4176-4198.
- [97] Глебовский Д.Н., Мюнд Л.А. Перенос заряда и сильная водородная связь. Аквакатионы. // *Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий.* Под ред. Бахшиева Н.Г., Л.: Изд-во Ленинградского. ун-та. 1978. Вып. 2. 136-156.
- [98] Мюнд Л.А. Исследование водных растворов перхлоратов металлов первой-третьей групп Периодической системы элементов методами колебательной спектроскопии. Автореф. дис. ...канд. хим. наук., Л., 1973. 25с.
- [99] Irish D. E., Brooker M.H. Raman and infrared spectral studies of electrolytes. // *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy.* 1976. V. 2. 212-311.
- [100] Kozhevnikova G.V., Keresztury G. The state of indium ions in nitrate solutions: A Raman Spectroscopic Study. // *Inorganica Chimica Acta.* 1985. V. 98. 59-65.
- [101] Сипачев В.А., Григорьев А.И. Исследование аквакатионов бериллия, магния, алюминия, скандия и иттрия в кристаллах и водных растворах методом колебательной спектроскопии. // *Журн. структ. химии.* 1969. Т. 10 (5). 820-824.
- [102] Kanno H., Hiraishi J. Raman study of aqueous rare-earth nitrate solutions in liquid and glassy states. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. 2787-2792.

- [103] Бурков К.А., Кожевникова Г.В., Лилич Л.С., Мюнд Л.А. Аква- и гидроксо-комплексы в растворах перхлората висмута по данным СКР. // Координационная химия. 1979. Т. 5 (9). 1328-1331.
- [104] Nelson D.L., Irish D.E. Interactions in lanthanide systems I.A. Raman and infrared study of aqueous gadolinium nitrate. // J. Chem. Phys. 1971. V.54 (10). 4479-4489.
- [105] Bulmer J.T., Irish D. E., Odberg L. The temperature dependence of Raman band parameters for aquated Mg(II) and Zn(II). // Can. J. Chem. 1975, V. 53 (24). P.3806-3811.
- [106] Silveira A. Raman effect of concentrated electrolytic solutions. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. 380-381.
- [107] Kanno H., Hiraishi J. Anomalous concentration dependence of the inner-sphere hydration number change in aqueous europium(III) chloride and gadolinium chloride solutions. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86 (9). 1488-1490.
- [108] Kanno H., Hiraishi J. Raman spectroscopic evidence for a discrete change in coordination number of rare earth aquo-ions in the middle of the series // Chem. Phys. Letters. 1980. V. 75 (3). 553-556.
- [109] Kanno H. Hydrations of metal ions in aqueous electrolyte solutions: a Raman study. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92 (14). 4232-4236.
- [110] Kanno H., Yamaguchi T., Ohtaki H. A Raman investigation of the hydration number of scandium (III) ions. // J. Phys.Chem. 1989. vol. 93. P. 1695-1697.
- [111] Charlot G. Les Methodes de la Chimie Analytique Analyse Quantitative Minerale. 4th edn. Masson et Cie. Paris. France. 1961.
- [112] Samuelson O. Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry. Almqvist and Wiksell. John Wiley & Sons. New York. USA. 1963.



- [113] Kudrev A.G. Factor analysis in determination of concentration stability constants and stoichiometric ratios for systems with weak complexation. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. V. 25. 141–147.
- [114] Kudrev A.G. Soft modeling of the hydrolysis of a monophenanthroline complex based on spectrophotometric data. // Zh. Neorganic. Khim. 2001. V. 46. 854–859.
- [115] Kudrev A.G. Cooperative binding of 2,2 $\phi$ -bipyridine into polynucleotide poly(A)-poly(U-) in an alkaline aqueous solution. // Biopolymers. 2013. V. 99(9). 621–627.
- [116] Kudrev A.G. Calculation of cooperativity and equilibrium constants of ligands binding to G-quadruplex DNA in solution. // Talanta 2013. V. 116. 541–547.
- [117] Bucek P., Gargallo R., Kudrev A.G. Spectrometric study of the folding process of i-motif-forming DNA sequences upstream of the c-kit transcription initiation site. // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 683. 69–77.
- [118] <http://www.chemometrics.ru>.
- [119] Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Черноголовка: ИПХФ РАН. 2005. 160 с.
- [120] Smith G.L. Principal component analysis: an introduction. // Anal. Proc. 1991. V. 28 (5). 150-151.
- [121] <http://www.spectroscopyeurope.com>
- [122] Malinowsky E. R., Howery D.G. Factor analysis in Chemistry. New York: J. Wiley. 1980. 251 p.
- [123] Линас Дж. Р., Руис. Дж. М. ЭВМ помогает химии. Под ред. Г. Вернена, М. Шанона. Л.: Химия. 1990. 384с.
- [124] Esbensen K. Multivariate Analysis in Practice. Trondheim: Camo AS, 1994. 361 p.
- [125] Tauler R., de Juan A. In Practical Guide to Chemometrics. London: Taylor & Francis Group. 2006. 421 p.
- [126] <http://www.mcrals.info>

- [127] Sheldrick G.M. SHELX 97. University of Göttingen. Germany. 1997.
- [128] Chomnilpan S., Liminga R., Tellgren R. Refinement of pyroelectric lithium perchlorate trihydrate. // *Acta Crystallogr. B*. 1977. V. 33. 3954–3957.
- [129] Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536с.
- [130] Berglund B., Thomas J.O., Tellgren R. Hydrogen bond studies. СII. X-ray determination of the crystal structure of sodium perchlorate monohydrate. // *Acta Crystallogr. B*. 1975. V. 31. 1842–1846.
- [131] Лилич Л. С., Джурицкий Б.Ф. О растворимости перхлоратов элементов второй группы периодической системы. // *ЖОХ*. 1956. Т. 26. 1549-1553.
- [132] Ефимов Ю.Я. О природе уширения, форме спектральных полос и корреляции  $\nu_{\text{АН}} - \text{РА} \dots \text{В}$  в жидкостях с водородными связями. // *Журн. структур. Химии*. 1991. Т. 32. р. 72-80.
- [133] Davidian A.G., Pestova O.N., Starova G.L., Gurzhii V.V., Myund L.A. Khripun M.K. X-ray diffraction study of isomorphous crystal nonahydrates of aluminum, gallium, and scandium perchlorates. // *Russ. J. General Chem*. 2012. V. 82. 621-625.
- [134] Пенкина Н.В., Смаев В.Н. Вязкость и плотность водных растворов перхлоратов катионов III группы. I. Перхлорат алюминия. // *Журн. Физ. химии. – Л. Деп. ВИНТИ*. 1974. № 2596-74. 12с.
- [135]. Пенкина Н.В., Смаев В.Н. Вязкость и плотность водных растворов перхлоратов катионов III группы. II. Перхлораты галлия и индия. // *Журн. Физ. химии. – Л. Деп. ВИНТИ. М., 1974. № 2597-74. 12с.*
- [136] Пенкина Н.В., Смаев В.Н., Овчинникова Р.А. Вязкость и плотность водных растворов перхлоратов катионов III группы. III. Перхлораты скандия, иттрия и лантана. // *Журн. Физ. химии. – Л. Деп. ВИНТИ. М., 1974. № 2598-74. 15с.*
- [137] Пестова О.Н. Надмолекулярные структуры в концентрированных растворах и природа эвтектики на примере систем:  $\text{Me}(\text{ClO}_4)_n - \text{H}_2\text{O}$ , (где  $\text{Me}^{n+}$ :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,

$\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ). Автореф. дис. ...канд. хим. наук., СПб., 2006. 18с.

[138] Шатенштейн А.И. Теории кислот и оснований. М.Л.: Госхимиздат. 1949. 315с.

[139] Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Книга по Требованию. 2013. 647с.

[140] Латышева В.А., Мюнд Л.А., Глебовский Д.Н. Протолитическое взаимодействие воды с аквакатионами некоторых металлов по данным ИК спектроскопии. // Журн. Физ. Химии. 1972. Т. 46 (5). 1330-1332.

[141] Хрипун М.К. Специфика взаимодействий в концентрированных растворах электролитов. // СПб. Растворы - электролитные системы. Иваново. 1988. 16-19.

[142] Пестова О.Н., Мюнд Л.А., Хрипун М.К., Костиков Ю.П., Проявкин А.А. Структурные микронеоднородности в растворах перхлората стронция постэвтектических концентраций. // ЖОХ. 2008. Т. 78 (7). 1057-1061.

[143] Илюхин А.Б., Малярик М.А. Кристаллическая структура перхлоратов индия  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_3$  и  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . // ЖНХ. 1999. Т.44 (4). 532-535.

[144] Glaser J., Johansson G. Crystal structures of the isomorphous perchlorate hexahydrates of some trivalent metal ions (M= La, Tb, Er, Tl). // Acta Chem. Scandinavica A. 1981.V. 35. 639-644.

[145] Massart D.L., Vandeginste B.G., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P.J., Smeyers-Verbeke J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A. Elsevier, Netherlands. 1997.

[146] Jaumot J., Gargallo R., De Juan A., Tauler R. A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. // Chemometr. Intell. Lab. Syst. 2005. V. 76, 101-110.

- [147] Mikenda W. IR study of cation effects on the oxygendeuterium stretching frequencies of isotopically dilute HDO in aqueous salt solutions. // *Monatsh. Chem.* 1986. V. 117. 977-983.
- [148] Brooker M.H., Bredig M.A. Significance of both polarizability and polarizing power of cations in nitrate vibrational spectra. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. 5319-5321.
- [149] Ahrens L.H. Shielding efficiency of cations. // *Nature.* 1954. V. 174. 644 -645.
- [150] Smith D.W. Ionic Hydration Enthalpies. // *J. Chem. Education.* 1977. V. 54 (9). 540-542.
- [151] Латышева В.А. К вопросу об энтальпиях и энтропиях гидратации ионов. // *Вестник СПбГУ. Сер. 4.* 1998. Т. 4 (25). 99-101.
- [152] С.А. Щукарев. Прогнозирование в учении о периодичности. Под. ред. Б.М. Кедрова, Д.Н. Трифонова. М. 1976. 116-160.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертационная работа выполнена на Кафедре общей и неорганической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Автор глубоко благодарен научному руководителю *д.х.н., проф.* Хрипун М.К. и *к.х.н.* Мюнд Л.А. за общее руководство и планирование диссертационной работы на всех ее этапах, проверку и обсуждение результатов, редакторскую правку рукописи. Автор признателен сотруднику кафедры *к.х.н.* Кудреву А.Г. за многочисленные консультации по применению хемометрического анализа в обработке полученных экспериментальных данных.

Автор благодарит *к.геол.-мин.н.* Старову Г.Л. (ресурсный центр СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования») за проведение рентгеноструктурного анализа монокристаллов, *к.ф.-м.н.* Григорьева Я.М. («Образовательный ресурсный центр по направлению химия») за постоянную помощь в измерении ИК спектров исследуемых систем, а также Борисова Е.В., Панькина Д.В. (ресурсный центр «Оптические и лазерные методы исследования вещества») за измерение НПВО и КР спектров.

Диссертант также выражает признательность всем сотрудникам Кафедры общей и неорганической химии за внимание к диссертационной работе и доброжелательное отношение.