Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук

И. А. Кириленко

ВОДНО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ

Научный редактор
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
В. П. Данилов

URSS
МОСКВА

Памяти моего мужа,
с которым мы вместе
прожили более полувека

Предисловие

Стекло является одним из древнейших материалов, используемых людьми для разных практических целей, однако и по сей день, несмотря на широкое применение его во всех сферах человеческой деятельности, природа стекла остается предметом масштабных исследований, а создание теории стеклообразного состояния — задачей будущего.

Водные растворы неорганических и органических веществ также являются спутниками людей с древнейших времен, а химия водных растворов — один из старейших разделов общей химии. Среди многообразия свойств и явлений, обнаруженных при исследовании водных растворов, предметом нашего внимания стало явление стеклообразования. Это явление довольно масштабно, так как существует во многих водных растворах как неорганических, так и органических соединений.

В круг наших интересов входит главным образом исследование явления стеклообразования в водно-электролитных системах. Стеклообразные твердые вещества можно получить охлаждением водных растворов электролитов При комнатной температуре стеклообразующие растворы представляют собой, как правило, гомогенные жидкости разной степени вязкости. Путем проведения несложного эксперимента могут быть установлены концентрационные границы областей стеклообразования, которые на диаграммах состояния бинарных систем фиксируются в виде точек, а на диаграммах многокомпонентных систем в виде линий или поверхностей.

Поскольку предмет наших исследований — явление стеклообразования в водных растворах электролитов и органических жидкостях, в процессе работы мы привлекаем теоретические представления не только о свойствах и строении стекла, но и о свойствах и строении жидкостей, тем более, что до сих пор принято рассматривать стекло как сложную жидкую систему, находящуюся в переохлажденном состоянии.

Введение

Способность к переохлаждению — одно из свойств жидкостей. Согласно Аносову и Погодину [1], простейшие типы кривых охлаждения, всегда в той или иной мере отклоняются от идеального хода кривой. Одной из наиболее частых причин таких отклонений является переохлаждение. В результате переохлаждения возникает термодинамически неустойчивое состояние системы.

Способность к переохлаждению воды ниже нуля градусов без превращения в лед впервые заметил Фаренгейт. Переохлаждение ниже температуры плавления далеко не всегда приводит к кристаллизации. Более того, значительное количество веществ с трудом поддается кристаллизации. Прекрасным примером вещества, чрезвычайно долго остающегося в переохлажденном состоянии, может служить глицерин, ниже нуля градусов он застывает в стекло. Янтарь — классический пример вещества, сохраняющего аморфное состояние вот уже несколько десятков миллионов лет.

Считается, если при охлаждении жидкости в ней не возникает центров кристаллизации, то она остается в неустойчивом переохлажденном состоянии. При внесении в переохлажденную жидкость кристаллика твердой фазы (затравки), возникает возможность для молекул жидкости присоединиться к уже готовой кристаллической решетке, т. е. нарушается неустойчивое состояния переохлаждения. Чем молекулы жидкости сложнее, тем меньше вероятность образования ими группировок, благоприятствующих кристаллизации. Поэтому переохлаждение особенно часто наблюдается у веществ, состоящих из больших сложных молекул. Такие вещества при охлаждении нередко совсем не кристаллизуются (воск, битум, смолы, кварцевое стекло).

Явление пересыщения растворов — еще одно свойство жидкости существовать в неравновесном состоянии. Для довольно многих веществ сравнительно легко реализуется пересыщение растворов. Последнее характеризуется тем, что содержание растворенного вещества в них больше, чем соответствует его равновесной растворимости при данных условиях. Пересыщенный раствор может образовываться, напри-

мер, в результате медленного охлаждения раствора, насыщенного при более высокой температуре. При внесении в него «затравки» в виде кристаллика растворенного вещества или при интенсивном встряхивании происходит кристаллизация раствора. Это показывает, что пересыщенные растворы, в отличие от насыщенных, являются системами неустойчивыми и способны существовать только при отсутствии соприкосновения с ними твердой фазы растворенного вещества. При охлаждении пересыщенных растворов, как правило, происходит стеклообразование. Таким образом, очевидно, что перенасыщение, возникающее при переохлаждении, одна из причин, способствующих стеклообразованию.

Согласно определению, данному Американским обществом по исследованию материалов в 1971: «Стекло — это неорганический продукт плавления, который в основном затвердевает без кристаллизации». Следует добавить, что и органический продукт тоже. Стеклообразные твердые вещества можно получить из жидкой (из расплавов или растворов) или из газовой фазы. Как правило, это «классические стекла» (оксидные, силикатные, халькогенидные и другие), которые при комнатной температуре являются твердыми веществами с характерным раковистым изломом. Эти стекла довольно хорошо изучены и многие из них широко используются в практике.

Комиссия по терминологии АН СССР дала такое определение стеклу: «Стеклом называются все аморфные тела, получаемые путем переохлаждения расплава независимо от химического состава и температурной области затвердения и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное должен быть обратимым».

Вещество, находящееся в стеклообразном состоянии — это твердое, однородное, хрупкое, в той или иной степени прозрачное тело с раковистым изломом. Стеклообразное состояние занимает как бы промежуточное положение между кристаллическим и жидким. Следует отметить, что стекло является частным случаем аморфного состояния.

Все вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии, обладают сходными физико-химическими свойствами: Во-первых, для стекол, в отличие от кристаллов, характерна изотропия свойств, т. е свойства стекла (например, показатель преломления) одинаковы во всех направлениях образца; во-вторых, стекла при нагревании не плавятся

при определенной температуре, как кристаллы, а постепенно размягчаются, переходя в высоковязкое и затем в «капельно-жидкое» состояние, при этом не только вязкость, но и другие свойства (электропроводность, теплоемкость и др.) изменяются непрерывно; а не скачком; в-третьих стекла при нагревании расплавляются и при охлаждении отвердевают обратимо, т. е. выдерживают неоднократный разогрев.

Согласно классической теории одного из основоположников физико-химического анализа Г. Таммана [2], стекло не имеет особого поля на равновесной диаграмме состояния. Стекло как переохлажденная жидкость, будучи термодинамически неустойчивым, на неравновесной диаграмме занимает поле кристаллического состояния, т. е. может существовать при тех же температурах и давлениях, что и кристаллическая фаза.

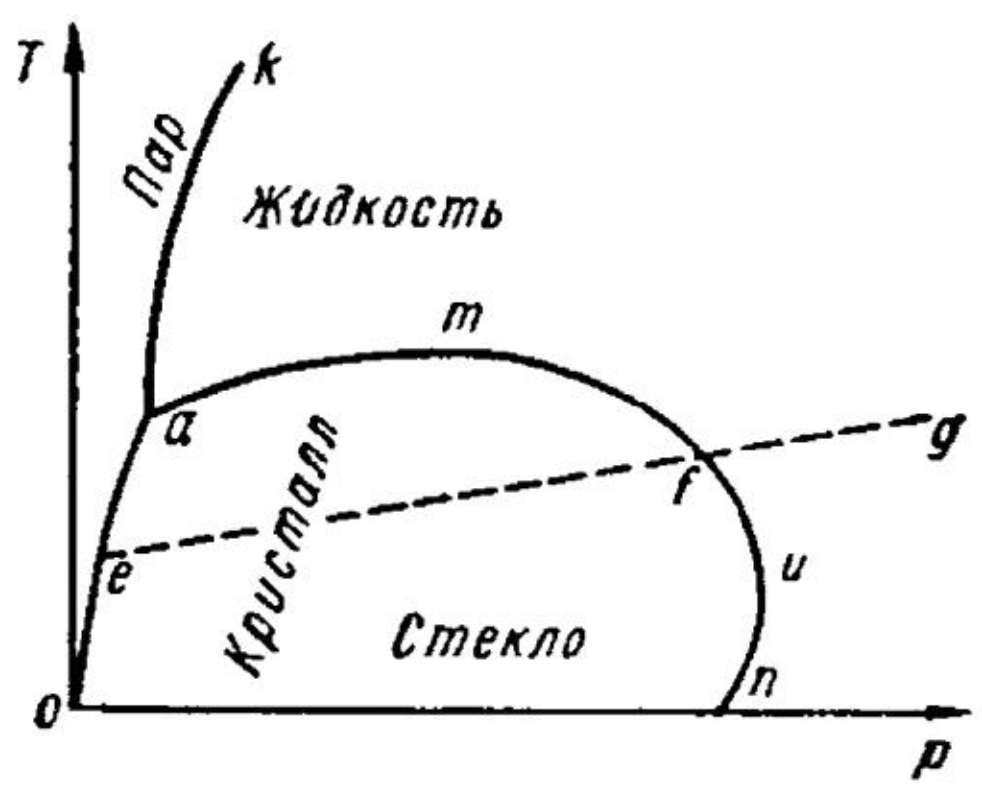


Диаграмма состояния твердого тела
по Г. Тамману [3]

Теоретический анализ диаграмм состояния привел Таммана к выводу о том, что поле кристаллического состояния на диаграмме однокомпонентной системы замыкается кривой *oamun*. Температура, с ростом которой стекло размягчается, изменяется с ростом давления по кривой *efg*. В поле *oefun* переохлажденная жидкость находится в стеклообразном состоянии. Здесь стекло термодинамически неустойчиво, но процесс кристаллизации не всегда может быть выявлен в историческое время из-за колоссальной вязкости стекла.

Если верна точка зрения Таммана, то, по мнению [14], стеклообразное состояние все же должно быть стабильным при температурах

и давлениях, лежащих вправо от отрезка *fun* и ниже *fg*. Здесь может находится область устойчивого стеклообразного состояния, которая, однако, не разграничена кривой равновесия с полем жидкого состояния. Существует ли в действительности такая область, пока загадка, а проверить пока нельзя, т. к. требуемые для этого давления слишком высоки.

Переход вещества из жидкого состояния в твердое при понижении температуры может происходить двумя путями: вещество либо кристаллизуется, либо застывает в стекло. Тамман [3] полагал, что в основе часто употребляемого слова «твердый», в противоположность обозначению «жидкий», лежит величина внутреннего трения. При малом внутреннем трении вещество называется жидким, при большом обозначают его как твердое. Внутреннее трение жидкости, увеличиваясь с ростом переохлаждения, возрастает чрезвычайно сильно в узком интервале температур до величин, свойственных твердым кристаллам. Из легкоподвижной жидкости получается тогда твердое, хрупкое стекло. Изменение вязкости непрерывно и нельзя указать определенно температуры перехода из жидкого состояния в твердое. Следовательно, считает Тамман, стекла — переохлажденные жидкости. Исследование самопроизвольной способности к кристаллизации привело автора к выводу о том, что если вещество охлаждают так, что оно возможно быстро минует температурный интервал, в котором в единицу времени образуется большое число центров кристаллизации, то оно получается в состоянии стекла или аморфного (непрозрачного) твердого вещества, так как с уменьшением температуры внутреннее трение быстро возрастает. Для освещения этого вопроса им было предпринято статистическое исследование ста пятидесяти трех веществ, в основном углеводородных соединений, а также кристаллогидратов некоторых неорганических кислот и солей (например, H_2SO_4, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Результат таков: из 153 веществ при относительно медленном охлаждении более одной трети веществ (38 %) получены в стеклообразном состоянии при переохлаждении на 10–20 градусов ниже температуры плавления. Следовательно, полагает Тамман, при более быстром охлаждении имеются шансы перевести в стеклообразное состояние большинство веществ.

П. П. Кобеко [4], занимавшийся главным образом исследованием структуры и свойств органических стекол такими методами физико-химического анализа, как изменение вязкости, электропроводности, диэлектрической проницаемости, пришел к выводу, что при переохла-

ждении как органических, так и неорганических вязких систем наблюдаются одни и те же явления: ассоциация (объединение частиц, начальная стадия полимеризации) и полимеризация (процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества — мономера). У застывших в форме стекла органических жидкостей и их растворов процесс полимеризации выражен особенно сильно. Способность к переохлаждению тесно связана со структурой вещества. Именно органическая химия, по мнению автора, представляет громадное число вариаций различных соединений, в которых можно закономерно заменить одни радикалы на другие, и тем самым легко проследить в гомологических рядах влияние типа радикала на те или иные физические свойства. Кроме того, он делает вывод о влиянии длины углеводородных радикалов на способность к переохлаждению отдельных представителей гомологического ряда н-спиртов (чем длина цепи больше, тем выше способность к переохлаждению).

Простые неорганические соли типа нитратов, хлоридов, сульфатов и т. п. легко кристаллизуются. Только резко охлаждая распыленные расплавленные соли типа KNO_3, $NaNO_3$, Tl_2SO_4, $PbCl_2$ и т. п., можно получить их в виде прозрачных капель. Уменьшение размера капли не только увеличивает теплоотвод, а следовательно и скорость охлаждения, но и уменьшает вероятность образования зародышевых центров.

Было отмечено [4], что кристаллогидраты некоторых неорганических солей, в которых вода образует координационные оболочки, наиболее склонны к переохлаждению. Так, например, расплавы кристаллогидратов $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и т. д. легко переводятся в стеклообразное состояние в больших объемах путем резкого охлаждения. Это, вероятно, тоже, по мнению автора, вызвано образованием водородных связей в расплавленных кристаллогидратах.

Подчеркивая особую роль процессов ассоциации и полимеризации в формировании структуры неорганических и органических стекол, Кобеко, тем самым, разделял взгляды И. В. Гребенщикова и его школы о том, что каркасы «классических стекол» (в частности, силикатов) — неорганические высокополимеры. О полимерном строении стеклообразующих веществ еще в начале XX века писал и Д. И. Менделеев. Он указывал на полимеризацию молекул, образующих силикатные системы [5].

В. Тарасов [6], изучал теплоемкости неорганических (силикаты, фосфаты, Se, Te) и органических стекол при низких температурах (10–100 К). Экспериментальное и теоретическое изучение теплоемкости твердых тел показало, что ее зависимость от температуры прямо пропрорциональная. Изучение этой зависимости указало на непосредственную связь характера температурного изменения теплоемкости вещества с его строением, с особенностями динамики колебания атомов в решетке твердого тела. Температурная зависимость теплоемкости стеклообразующего каркаса дает возможность на основании изучения его колебаний судить об упругости связей, об изотропности или анизотропности этих колебаний по различным направлениям атомных смещений по отношению к самим межатомным ионно-ковалентным связям, т. е. о природе этих связей. Этот метод позволяет различать такие полимеризационные структуры, как длинные высокомолекулярные неразветвленные или разветвленные цепи. Анализируя выводы Г. Таммана, он полагает, что заключения о природе стеклообразования были сделаны им путем моделирования свойств «настоящих» стекол (имеется в виду силикатные и фосфатные) на легкоплавких органических веществах. Тарасов полагает, что в стеклах проявляются свойства, типичные для органических цепочечных высокополимеров, и в связи с этим проводит атомно-структурную или молекулярную аналогию между свойствами каркасов силикатных и других неорганических стекол и свойствами веществ, стеклующихся за счет межмолекулярных водородных связей, так как у каркасов неорганических стекол и переохлажденных органических жидкостей, стеклующихся за счет водородных связей, имеются некоторые общие «молекулярно-структурные» черты. Эти черты обусловлены направленностью химических связей стеклообразователей (например, направленностью Si-O, B-O, P-O и других подобных связей). С другой стороны, такие стеклообразные органические «вещества-модели», как глицерин, гликоли, одноатомные спирты, также стеклуются за счет образования направленных межмолекулярных водородных связей. По отношению к теории «переохлажденной жидкости» такая аналогия представляет собой попытку сделать шаг вперед при моделировании силикатных и других стекол с помощью легкоплавких молекулярных одно- и многокомпонентных систем, стеклующихся за счет водородных связей.

Сторонниками полимерной природы стеклообразного состояния также являются многие выдающиеся специалисты в области стекло-

образования как отечественные, так и зарубежные: Рихтер [7], Хэгг [8], Стевелс [9], Мюллер [10], Шульц [11]. Основная идея заключается в том, что стеклообразующие расплавы, в отличие от нестеклообразующих, имеют полимерное строение, что обуславливает их высокую вязкость и, как следствие, способность к переохлаждению вплоть до перехода в твердое аморфное состояние.

Следует отметить, что помимо «полимерного» подхода к вопросу о строении стекла, который активно используется в настоящее время, существует множество различных гипотез более частного порядка, подробно описанных в монографии Роусона [12], которые будут рассмотрены ниже.

Прошлое столетие стало временем широкомасштабного исследования стеклообразного состояния: поиском стеклообразующих составов, исследованием их свойств и строения. В первую очередь изучались те стекла, которые уже использовались в промышленности и те свойства, которые были интересны для нужд разных отраслей науки и техники. На базе результатов, полученных главным образом при исследовании оксидов, силикатов, фосфатов, халькогенидов были выделены основные аспекты исследования стеклообразного состояния: структурный, химический, термодинамический и кинетический.

Основные монографии по стеклу, кроме уже упомянутых [2, 3, 4], также посвящены вышеуказанным объектам. Особо следует выделить монографию Роусона [12], которая по мнению С. В. Немилова [13], несмотря на давность издания (1970 год), содержит тщательно продуманную систему уже исторически оправдавших себя классических представлений. Помимо большого систематизированного экспериментального материала об основных стеклообразующих неорганических системах в ней представлены все существовавшие на тот момент (правда, и теперь не сильно дополненные) гипотезы стеклообразования. Различные гипотезы, в которых делаются попытки объяснить причины стеклообразования, можно, по мнению Роусона, разделить на две основные группы. К первой группе относятся, гипотезы, подчеркивающие какую-то особенность структуры стеклообразующего материала: геометрическое расположение составляющих атомов, природу межатомных связей или их прочность. Ко второй — гипотезы, которые рассматривают не структурные особенности стеклообразующего материала, а кинетику кристаллизации жидкости при температурах ниже температуры плавления. Только принимая во внимание оба этих подхода можно прийти к созданию теории стеклообразного состояния.

В монографии Роусона впервые наряду с главами, посвященными «классическим стеклам», появляется глава «стекла на основе воды». Это — самая маленькая глава, в которой речь идет в основном о проблеме получения воды в стеклообразном состоянии разными методами. Делается попытка объяснить стеклообразующую способность воды особенностью ее структуры. В этой главе также отмечается, что водные растворы перекиси водорода и некоторых неорганических кислот, щелочей и солей при низких температурах переходят в стеклообразное состояние. Несмотря на отсутствие воды в составе стеклообразного $KHSO_4$, Роусон предлагает включить в эту группу веществ и это соединение, потому что его стеклообразующая способность не может быть объяснена причинами, определяющими стеклообразование в сульфатных системах (имеются в виду безводные сульфаты), и он делает предположение о том, что именно водородные связи, определяющие строение $KHSO_4$, являются причиной его способности к стеклованию.

Вопросам физико-химии стекла посвящена монография А. Аппена [14], которая главным образом рассматривает силикатные стекла, однако в ней содержится подробная информация о структурных гипотезах явления стеклообразования, дается классификация неорганических стекол по химическому составу и говорится о влиянии структурных факторов на свойства стекол. В маленькой главе «другие виды кислородсодержащих стекол» есть краткое замечание об особой группе стекол, к которой относятся «стекловидные вещества с водородной связью, получаемые путем быстрого переохлаждения водных растворов неорганических солей, кислот и оснований».

Обширная монография А. Фельца «Аморфные и стеклообразные твердые тела» [15], к сожалению, не рассматривает стекла на основе водородных связей. В разделе монографии, посвященном структурным гипотезам и моделям стеклообразования, помимо представленных ранее в монографии Роусона и Аппена, появились «сеточная» и «кластерная» модели (правда, только для силикатов и аморфных Ge и Si), но в ходе электронно-микроскопических исследований, как отмечает автор, позиции этих моделей несколько пошатнулись, поэтому описывать их подробно нет смысла. По мнению Фельца, структурно-химические предпосылки стеклообразования представляют собой объединение энергетических и стерических факторов. Если характер химических связей в веществе ведет к возникновению структурных групп с доста-

точной асимметрией или порождает такие свойства, которые создают стерические предпосылки для большого числа различных конфигураций, то это приводит к стеклообразованию. Если асимметрия молекулярных групп выражена достаточно четко, то стеклообразование возможно даже в случае органических жидкостей. Сохранение формы стеклообразных твердых тел связано в этих веществах с существованием ван-дерваальсового взаимодействия или с наличием водородных связей.

В введении к монографии С. А. Дембовского и Е. А. Чечеткиной [16], посвященной исследованию халькогенидных стекол, дана классификация аморфных веществ по типу химической связи в виде таблицы, где наряду со стеклами с ковалентными и ионными связями, определяющими строение «классических» неорганических стекол, упоминаются стекла с водородными связями. Основная идея монографии — введение понятия ТЦС (трехцентровой связи). Они исходят из того, что в типичных неорганических стеклах (оксидных, халькогенидных, галогенидных) основным типом связи является ковалентная двухцентровая двухэлектронная связь, но способность к стеклообразованию эти вещества приобретают за счет необходимого дополнения — трехцентровых связей, которые, по мнению авторов, образуются из ковалентных связей и электронов неподеленных пар. Концентрация ТЦС в стеклообразующих веществах достаточно велика, чтобы обеспечить квазиполимеризацию расплава, затрудняющую его кристаллизацию при охлаждении. По мнению авторов, в рамках этого определения нет существенных различий между оксидными, халькогенидными и галогенидными стеклами, а также стеклами с водородными связями. Разумеется, считают авторы, что концепция мягких гипервалентных ТЦС в жесткой ковалентной сетке останется гипотезой до тех пор, пока существование ТЦС в стеклообразующих веществах не будет доказано прямыми методами.

Принято отличать теорию «стеклообразования» от теории «стеклования» [12]. Первая отвечает, прежде всего, на вопрос почему некоторым (стеклообразующим) веществам удается избежать кристаллизации при сравнительно медленном охлаждении из расплава вплоть до достижения твердого стеклообразного состояния; вторая — как происходит переход от метастабильной жидкости к твердому стеклу и обратно. Вследствие этого теория стеклообразования главным образом рассматривает наглядные физические аргументы, такие как строение и энергию химических связей и т. д., в то время как теория стеклования

может обходиться формальным математическим описанием. Между обеими гипотезами нет резкой границы.

Поскольку в классических монографиях о стекле лишь вскользь упоминается о существовании стеклообразования в водно-электролитных системах, представляется интересным обобщить имеющийся у нас экспериментальный материал вместе с литературными данными по этому вопросу и дать представление об особенностях этого явления в данных системах в рамках теории «стеклообразования».

Явление стеклообразования в водных растворах электролитов обнаружено давно. Замораживая водные растворы с той или иной целью, исследователи отмечали, что некоторые из них превращаются в стекла. Во многих работах, посвященных исследованию фазовых равновесий в водно-электролитных системах, замечен сильный рост вязкости растворов даже при комнатной температуре, что затрудняло изучение систем.

Профессор Горного института П. П. Фон-Веймарн [17], занимаясь вопросами коллоидной химии в начале XX столетия, при исследовании свойств водных растворов солей обнаружил, что с ростом концентрации исходных растворов наблюдается постепенное изменение вида и строения осадка: сначала оно выражается медленным уменьшением величины кристаллов, затем осадок становится аморфным, причем величина зерна уменьшается вместе с увеличением концентрации и, наконец, вещество, пройдя все стадии комковатого и хлопьевидного состояний, получается в форме совершенно прозрачного студня или стекла. Выводы делаются на огромном экспериментальном материале, подтверждающем, что путем пересыщения исходных растворов можно получить вещества в аморфно-стекловидном состоянии. Для познания природы стекол изучались процессы кристаллизации при быстром охлаждении. Установлено, что при быстром охлаждении обращаются в студни и стекла истинные растворы хорошо растворимых и хорошо кристаллизующихся веществ. Так, например, при погружении пробирки с насыщенными водными растворами нижеследующих веществ в жидкий воздух получаются твердые и прозрачные стекла: $Mn(CNS)_2$, $Ba(CNS)_2$, $Sr(CNS)_2$, NaCNS, $Ca(CNS)_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2, $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $KHCO_2$, $Pb(ClO_3)_2$, $FeCl_3$, Li_2CrO_4, $MnSO_4$. Представляет особый интерес, по мнению автора, тот факт, что несмотря на чрезвычайно низкую температуру — -190 °C — растворитель, т. е. вода, не выкристаллизовывается.

Первые работы, в которых не только констатируется факт стеклообразования при быстром охлаждении водных растворов многих неор-

ганических кислот, оснований и солей, но и исследуются свойства этих стекол, приходятся на середину XX века. В работах [18–20] Вюйар показал, что водные растворы многих неорганических кислот и некоторых оснований и солей (HCl, $HClO_4$, H_3PO_4, H_2SeO_4, H_2CrO_4, NH_4OH, KOH и LiCl) при быстром охлаждении образуют стекла. Методом ДТА установлены температуры стеклования для некоторых стеклообразующих растворов в интервале от –148 до –113 °С. Отмечается, что в любой из этих систем температура начала интервала размягчения стекла при нагревании одинакова для всех составов вплоть до эвтектики, а величина теплового эффекта, вызванного началом размягчения, максимальна для эвтектического состава. Делается вывод, что наиболее устойчивые стекла соответствуют по составу эвтектикам.

Несомненно, большая заслуга в исследовании явления стеклообразования в водно-электролитных системах по праву принадлежит работам школы Энджелла [21–46]. Первоначально объектами исследования Энджелла были солевые расплавы. В работе [21] «О важности метастабильного жидкого состояния и стекло переходе» делается попытка показать, что прогресс в понимании транспортных свойств и структуры ионной жидкости (солевых расплавов) задерживается из-за недостатка информации о ее поведении в низкотемпературной области, которая в большой степени включает в себя состояние метастабильной переохлажденной жидкости. Способность проникнуть в природу этой области с помощью расчетного механизма молекулярной динамики обсуждается в рамках структурных различий между кристаллизующимися и некристаллизующимися жидкостями. Энджелл пришел к выводу, что стеклообразующие жидкости — особый класс веществ, характеризующихся сложной структурой. Он полагал, что «очень важную информацию о природе жидкого состояния можно получить, проводя исследования при низких температурах, и что область низких температур может предположительно играть такую же роль для развития теории жидкого состояния, как область Энштейна—Дебая для развития физики твердого тела». Область существования метастабильной жидкости может с успехом рассматриваться как низкотемпературная область существования нормальной жидкости, лежащая ниже температуры стеклоперехода T_g. Необходимо, по его мнению, оценивать влияние таких факторов, как симметрия аниона и валентность катиона на свойства жидкости.

В работе [28], посвященной исследованию водных растворов электролитов, проводится анализ факторов, ответственных за явление стек-

лообразования. В этой статье определены области стеклообразования в бинарных водных системах из галогенидов, нитратов, сульфатов и роданидов металлов I, II, III групп. Установлено, что области стеклообразования для хлоридов и нитратов располагаются вблизи составов двойных эвтектик соответствующих гидратов и воды на диаграмме состояния. В ряде нитратных систем обнаружено наличие двух областей стеклообразования. Методом ДТА исследованы температуры стеклования T_g этих стекол и установлено, что их значения изменяются в интервале от –130 до –30 °С. Экстраполяцией определено, что T_g воды равна –134 °С. Отмечено, что с ростом концентрации соли T_g возрастает. Исследована зависимость T_g от катион-анионного состава и обнаружено, что гораздо большее влияние на величину T_g оказывает вид аниона. Анионы по их степени влияния на температуру стеклования можно расположить в виде следующего ряда:

$$I^- > ClO_3^- > Br^- > Cl^- > ClO_3^- > SCN^- > NO_3^- > NO_2^- > SO_4^{2-}$$

(в этом ряду T_g возрастает).

Замечено, что соли сферических или квазисферических анионов имеют низкие значения T_g, в то время как соли асимметричных анионов — значительно более высокие.

Помимо фактора асимметрии аниона в вопросе влияния на величину T_g следует рассматривать и фактор взаимодействия аниона (энергию возникающей связи) с протоном соседних молекул воды, уже ассоциированных вокруг катиона. В ходе такого взаимодействия происходит образование группировок, которые понижают общую конфигурационную энтропию и повышают T_g. Авторы отмечают, что такая зависимость T_g находится в соответствии с теорией, развитой для некоторых полимерных жидкостей.

В работе [31] исследованы электрические свойства стеклообразующих водных растворов ряда неорганических солей и установлено, что высокая подвижность протонов делает эти стекла сходными с полупроводниками. Таким образом, по мнению авторов, их можно классифицировать как протонные полупроводники.

Анализируются результаты исследования растворов электролитов, для которых обнаружен эффект отрицательного изменения коэффициента расширения при стекловании. В стеклообразующей системе LiAc — H_2O [32] при исследовании зависимости T_g от P (1–2000 бар) обнаружено отрицательное изменение значения коэффициента расши-

рения, причем отрицательные значения наблюдаются только для составов, находящихся в пределах области стеклообразования. Авторы полагают, что такое аномальное поведение системы обусловлено образованием молекулами воды водородных связей либо друг с другом, либо с ацетатными ионами. Отмечают, однако, что реологические свойства остаются нормальными и аналогичными свойствам растворов с положительным изменением объема. Есть мнение [32], что при трактовке релаксационных свойств в подобных системах следует отдавать предпочтение теориям, основанным на анализе величин энтропии, энтальпии или конфигурационных возбуждений, т. к. названные функции, в отличие от величины свободного объема, всегда возрастают с повышением температуры. Теории, рассматривающие изменение объема, адекватно описывают поведение полимеров и низкомолекулярных жидкостей с ван-дер-ваальсовскими связями, поскольку величина объема в этих случаях коррелирует с энтальпией системы.

Исследование химических сдвигов сигналов протонного магнитного резонанса и водородной связи проведено в диапазоне температур от 0 до 100 °С для 28 концентрированных водных растворов. Рассмотрены связи между температурной зависимостью химического сдвига и скоростью разрыва водородных связей, конфигурационной теплоемкостью растворов T_g и гидратационным числом [34].

В работе [38] установили качественную связь между скачком теплоемкости при T_g и характером вязкого течения метастабильной жидкости при более высоких температурах. «Сильные» жидкости (SiO_2, BeF_2, GeO_2) показывают малый скачок при T_g, а «слабые» ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, глицерин), в которых вязкость является сложной функцией температуры и падение вязкости при $T \geq T_g$ велико, дают большие скачки теплоемкости. Эта закономерность наблюдается и при изменении свойств в результате добавления в «сильный» стеклообразователь второго, «ослабляющего» его компонента. Энджелл [46] объяснил это разной концентрацией «конфигурантов», т. е. эквивалентных минимумов на потенциальной поверхности стеклообразующего вещества (ниже T_g стекло «замораживается» в одном из минимумов, а выше T_g «пробегает» со скоростью, зависящей от температуры, различные конфигурационные состояния, отвечающие минимумам: в «слабых» жидкостях эта концентрация по сравнению с «сильными» повышена (энергетическое вырождение) и дает вклад в теплоемкость при переходе стекло — метастабильная стеклообразующая жидкость.

Работы Энджелла [21–46] это основательный фундамент, на базе которого можно проводить дальнейшие исследования природы стеклообразного состояния в водных растворах. Выше перечислены только некоторые его работы, другие работы этого автора будут обсуждаться ниже при рассмотрении конкретных результатов наших экспериментальных исследований. К сожалению, в начале 1980-х годов, возможно со сменой места работы, продолжая заниматься природой стеклообразного состояния, он сменил объект исследования, и потому из более чем 400 его работ, известных к середине 2013 года, исследованию водных растворов электролитов посвящено лишь порядка 35.

К сожалению, работ, целенаправленно посвященных исследованию стеклообразования в водно-электролитных системах, кроме работ Энджелла, практически нет, хотя констатация факта наличия этого явления довольно часто встречается в работах, связанных с исследованием строения и свойств концентрированных водных растворов.

И в этой связи хочется отметить, что исследование стеклообразующих расплавов и стекол представляет интерес не только для понимания природы стеклообразного состояния и строения стеклообразующих образцов, но и для изучения строения и свойств концентрированных и высококонцентрированных водных растворов электролитов, так как практически позволяет расширить (продлить) доступную для традиционных исследований область гомогенных растворов, ограниченную растворимостью электролита. На этом основании наши интересы и интересы тех, кто занимается проблемами свойств и строения водных растворов электролитов, пересекаются. Установление закономерностей структурообразования в водных растворах, а также количественных связей их структурных характеристик с физико-химическими свойствами представляет фундаментальную проблему современной химии растворов. Вот почему много интересной информации для понимания природы стеклообразного состояния можно получить из работ, посвященных исследованию свойств и построению моделей строения концентрированных водных растворов, в которых наблюдается явление стеклообразования. Правда, явление стеклообразования в этих работах, как правило, только констатируется, (главным образом косвенно по повышению значений вязкости раствора), но не является целью этих исследований, поэтому в этом разделе указанные работы не рассматриваются, а ссылки на них будут даны ниже при рассмотрении конкретных систем. Здесь лишь следует упомянуть и об обратной связи:

в последнее время ссылки на наши работы встречаются в работах, посвященных исследованию строения высококонцентрированных водных растворах довольно часто [47–61].

Исследование явления стеклообразования в водно-электролитных системах интересно еще и вот с какой точки зрения: стеклообразующие расплавы и стекла, по сути дела, являются высококонцентрированными растворами электролитов в метастабильном состоянии и с этой точки зрения могут представлять интерес не только для тех, кого интересует явление стеклообразования, но и для более широкого круга исследователей. Обычно для физико-химической характеристики материалов используются данные диаграмм стабильных фазовых равновесий. Однако диаграммы метастабильных равновесий не менее важны, так как позволяют судить о возможности формирования метастабильных кристаллических и стеклообразных фаз, т. е. получать информацию о поведении системы в условиях, отличающихся от равновесных.

Следует упомянуть ряд областей науки и техники, для которых существует насущная потребность в исследовании водно-электролитных и неэлектролитных систем при низких температурах: например, криобиология и криомедицина, для нужд которых требуется знание состояния воды — основного растворителя в биологических системах. Исследование стеклообразования в таких системах представляется перспективным с точки зрения изучения особенностей переходов стекло—жидкость—кристалл. Известно, что водные растворы гидрофильных веществ, способных образовывать разветвленную сетку водородных связей, склонны к переохлаждению. Исследование их влияния на характер льдообразования в водных растворах имеют принципиальное значение для криобиологии. Межмолекулярные взаимодействия в водных растворах неэлектролитов определяют их криопротекторную (защитную) эффективность при низкотемпературном консервировании биологических объектов, обусловленную характером кристаллизации льда и возможностью получения стеклообразного состояния. Исследования в данном направлении могут быть полезны для разработки методик, предупреждающих кристаллизацию льда, формирование которого является одним из основных факторов повреждения биологических объектов при их консервации. С этой целью синтезируются и исследуются новые криозащитные соединения. Среди них наиболее известны глицерин, сахара, гликоли, которые способны проникать в клетку. Криопротекторы ослабляют эффект кристаллизации, изменяя ее характер,

препятствуют слипанию и денатурации макромолекул, способствуют сохранению целостности мембран клеток [61–66].

Следует отметить, что исследование явления стеклообразования очень важно и для понимания процесса криокристаллизации — процесса быстрого замораживания водных растворов электролитов, который является составной частью криохимической технологии твердофазных материалов. Быстрое охлаждение используется в этом процессе для предотвращения неконтролируемых изменений промежуточных и целевых продуктов и сознательного управления их свойствами. Основной процесс криохимической технологии твердофазных материалов — замораживание растворов материалообразующих компонентов, обеспечивающее максимально быстрое отвердение как растворителя, так и растворенных веществ, и сохранение в твердой фазе высокой химической гомогенности, присущей исходному раствору. Для управления этим процессом очень важно иметь информацию о свойствах и строении растворов электролитов при низких значениях температуры, т. к. при быстром охлаждении происходит замораживание определенных структурных фрагментов и образование метастабильных фаз.

Одним из направлений криохимической технологии является синтез прецизионных марок ферритов.

Ферритовые материалы широко используются в современной радиоэлектронной технике, основной тенденцией которой является микроминиатюризация изделий. Необходимо подчеркнуть, что ферритовая память является незаменимой в космической и военных отраслях в условиях жестких электромагнитных излучений. Разработка и внедрение криохимического метода синтеза, позволяющего получать ферритовые материалы и изделия из них с высокой химической и гранулометрической однородностью, обеспечивает повышение электромагнитных и механических характеристик последних. Во многих случаях при охлаждении водных растворов возникает явление стеклообразования, и, следовательно, исследователи, работающие в этой области, также нуждаются в информации о строении и свойствах стеклообразующих растворов [67–71].

Объекты и методы исследования

Прежде чем приступить к описанию объектов и методов исследования, следует отметить одно важное обстоятельство. Известно, что при получении стекла скорость охлаждения играет важную роль. Здесь

хочется процитировать фрагмент из монографии С. А. Дембовского и Е. А. Чечеткиной, что «практика применения термина „стекло“ ко всем некристаллическим веществам способна лишь без конца порождать путаницу, и потому мы определяем стекло в традиционном смысле, а именно как твердое аморфное вещество, которое образуется при охлаждении расплава со сравнительно небольшой скоростью $q < 10^2$ К/с, обеспечивающей получение массивного (объемного) образца с линейными размерами не менее 1 мм» [16].

Увеличивая скорость охлаждения, можно раздвигать концентрационные границы областей стеклообразования, а применяя «фантастические» скорости охлаждения, можно «застекловать», по-видимому, многие растворы, которые при меньших скоростях не стеклуются. Однако интересно рассматривать стеклообразование, не являющееся следствием высоких скоростей охлаждения. Нам представлялось разумным исследовать явление стеклообразования в режиме небольших скоростей охлаждения, что позволяет судить о природной склонности исследуемых объектов к этому явлению. Скорости охлаждения в наших экспериментах составляли ~ 3–10 град/с, массы образцов варьировались в интервале 1–10 г.

Объектами наших исследований были выбраны водные растворы нитратов, иодатов, сульфатов, ацетатов, ортофосфатов, хлоридов, фторидов металлов I–III групп, водные растворы неорганических кислот, а также водные и неводные растворы ряда органических соединений: метилового, этилового, изопропилового, *изо*- и *трет*-бутилового спиртов, муравьиной, уксусной, масляной кислот; системы, содержащие упомянутые выше органические соединения и воду в различных соотношениях, а также безводные органические системы с добавками четыреххлористого углерода, хлороформа, толуола, глицерина и ацетона.

Для исследования стеклообразующих составов использован ряд методов физико-химического анализа: термогравиметрия, измерение электропроводности, ИК- и КР-спектроскопия, электронная спектроскопия, метод дифракции рентгеновских лучей. В ряде случаев исследовались такие свойства, как вязкость, плотность и pH водных растворов. Все выводы делались с учетом характера взаимодействия компонентов в системах на основании их диаграмм состояния, если таковые имелись в литературе, с привлечением данных о строении кристаллогидратов при наличии информации о последних.

Нами использовались следующие способы получения стеклообразующих образцов: растворение исходных компонентов в воде при ком-

натной температуре, испарение насыщенных водных растворов при нагревании в открытых контейнерах, сплавление исходных компонентов в запаянных ампулах и дегидратация кристаллогидратов.

Для однозначного понимания излагаемых результатов следует уточнить некоторые используемые нами определения и обозначения.

Водно-электролитные стеклообразующие растворы — растворы, которые при обычных условиях (температурах 20–25 °С и давлениях) являются ненасыщенными или насыщенными, которые при замораживании в жидком азоте застывают в прозрачные стекла (T_g от примерно –150 до –70 °С).

Водно-электролитные стеклообразующие расплавы — гомогенные, пересыщенные растворы с разной степенью вязкости при обычных условиях, которые при охлаждении разными способами (в жидкий азот, в смесь воды со льдом или просто в режиме изъятия из печи) застывают в прозрачные стекла (T_g от примерно –70 до 0 °С).

Водно-электролитные стекла — твердые прозрачные вещества с характерным раковистым изломом, в разной степени гигроскопичные ($T_g > 25$ °С).

Стабильность к кристаллизации — это временная характеристика сохранения стеклообразного состояния. Для водно-электролитных стеклообразующих составов стабильность к кристаллизации, как показывают результаты исследования всех изученных систем, зависит от типа и разнообразия химических связей как внутренних, так и межмолекулярных, и может составлять от нескольких суток до десятка лет.

В ходе многолетних исследований явления стеклообразования в водно-электролитных системах была разработана методика (главным образом для бинарных систем), которая включает в себя следующие этапы:

1. Определение границ области стеклообразования в исследуемых системах.
2. Рассмотрение равновесной диаграммы состояния системы, в которой обнаружено стеклообразование, на предмет установления характера взаимодействия в ней компонентов и наличия кристаллогидратов.
3. Изучение методом ДТА температур стеклования T_g.
4. Исследование методами физико-химического анализа (см. выше) образцов стеклообразующих составов с целью определения структурных параметров, координационных чисел атомов металлов и положения и способов координации анионов катионами.

5. Анализ литературных данных о строении кристаллогидратов, входящих по составу в область стеклообразования или являющихся исходными продуктами для синтеза стекол.

Все это вместе взятое позволило построить схемы возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования при переходе от известной структуры кристаллогидрата к предполагаемому строению образца стеклообразующего состава. Обязательным условием для построения такой схемы является рассмотрение стекол и стеклообразующих растворов и расплавов водноэлектролитных систем как неорганических полимеров. Именно образование полимерной структуры является фактором, ограничивающим число возможных комбинаций при построении схем, возможных структурных перегруппировок.

Литература

1. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. *Tammann G. J.* Soc. Glass Techn. 1925. № 9. P. 166.
3. *Тамман Г.* Стеклообразное состояние. М.; Л.: ОНТИ, 1935.
4. *Кобеко П. П.* Аморфные вещества. М., Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
5. *Гребенщеков И. В.* Строение стекла. М. Л.: Изд-во АН СССР, 1955.
6. *Тарасов В. В.* Новые данные физики стекла. М.: Госстройиздат, 1959.
7. *Richter H., Preiting G., Herre F.* // Naturwissenschaft. 1953. Bd. 40. № 18. S. 482.
8. *Hagg G. I.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. № 3. P. 42.
9. *Stevels J. M.* // Glass. Jnd. 1954. V. 35. № 2. P. 69.
10. *Мюллер Р. Л.* Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1960.
11. *Шульц М. М.* Стеклообразное состояние. Л.: Наука, 1983.
12. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
13. *Немилов С. В.* Оптическое материаловедение. Оптические стекла. Учебное пособие, 2011.
14. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
15. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
16. *Дембовский С. А., Чечеткина Е. А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990.
17. *Фон-Веймарт П. П.* // Журн. Русского физ-хим. общества. Сер. Хим. 1906. Т. 38. № 11; 1908. Т. 40. № 11.
18. *Vuillard G. E.* // Bull. Soc. Chim. France. 1954. V. 21. P. 802.
19. *Vuillard G. E.* // Seances. AcaD. Sci., 1955. V. 24. P. 1126.
20. *Vuillard G. E.* // Annls. Chim. 1957. V. 2. P. 233.

21. *Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 2793.
22. *Angell C. A., Gruen D. M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 22. P. 5192.
23. *Angell C. A., Gruen D. M.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 1601.
24. *Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 12. P. 3988.
25. *Angell C. A., Sake E. J.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 10. P. 4696.
26. *Moynihan C. T., Smalley C. R., Angell C. A., Sare E. J.* // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 7. P. 2287.
27. *Moynihan C. T., Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 4. P. 736.
28. *Angell C. A., Sare E. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52 № 3. P. 1058.
29. *Moynihan C. T., Bressel R. D., Angell C. A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4414.
30. *Angell C. A., Bressel R. D.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 22. P. 3244.
31. *Angell C. A., Bressel R. D., Gammell P.* // J. Non-Cryst. Solids. 1972. V. 7. № 3. P. 295.
32. *Wiliams E., Angell C. A.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 383.
33. *Easteal A. J., Angell C. A.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 8. P. 4228.
34. *Sare E. J., Moynihan C. T., Angell C. A.* // J. Phys. Chemi. 1973. V. 77. № 15. P. 1869.
35. *Angell C. A., Wegdam G. H., van der Elsken J.* // Spectrochim. Acta Part A. 1974. V. 30. № 3. P. 665.
36. *Easteal A. J., Sare E. J., Moynihan C. T., Angell C. A.* // J. Solut. Chem. 1974. V. 3. № 11. P. 807.
37. *Angell C. A., Tucker J. C.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 3. P. 278.
38. *Angell C. A., Sichina W.* // Ann. Ny Acad. Sci. 1976. V. 279. P. 63.
39. *Hodge I. M., Angell C. A.* // J. Non-Crystal. Solids. 1976. V. 20. № 2. P. 299.
40. *Barkatt A., Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 2. P. 114.
41. *Kanno H., Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 26. P. 2639.
42. *Angell C. A., Sare J. M., Sare E. J.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 24. P. 2622.
43. *Hodge I. M., Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 15. P. 1761.
44. *Angell C. A., Tucker J. C.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84 № 3. P. 268.
45. *Oguni M., Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 11. P. 1848.
46. *Angell C. A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1988. V. 49. № 8. P. 863.
47. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990.
48. *Кидяров Б. И.* // Сибирский химический журнал. 1993. Вып. 2. С. 5.
49. *Кузнецов В. В., Ляценко А. К., Тростин В. Р.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 1. С. 159.
50. *Либрович Н. Б., Винник Р. М., Рознятовский В. А.* // Доклады АН. 1998. Т. 362. № 6. С. 779.
51. *Ляценко А. К., Засецкий А. Ю.* // Журн. структурн. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 851.

52. *Стиркас А. Д., Стиркас Д. А.* // Доклады АН 1999. Т. 366. № 5. С. 652.
53. *Потапов А. А., Пархоменко И. Ю.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 7. С. 1083.
54. *Денисов Ю. В., Рылев А. П.* // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 4. С. 304.
55. *Chen J. Z., Yuan H. B.* et al. // Chinese Journal of Inorganic Chemistry. 2000. V. 16. № 5. P. 729.
56. *Федотова М. В.* // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 13. С. 1898.
57. *Schroeder S., Wolfram R.* // Geochimica et cosmochimica acta. 2007. V. 71. № 22. P. 5287.
58. *Юхневич Г. В., Тараканова Е. Г., Быков И. В.* // Журн. оптической технологии. 2010. Т. 77. № 6. С. 353.
59. *Тараканова Е. Г., Юхневич Г. В.* // Русский химический бюллетень. 2011. Т. 60. № 1. С. 81.
60. *Смирнов П. Р., Тростин В. Н.* // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 1. С. 15.
61. *Mazur P.* // Science, Criobiology. 1970. V 168. № 3934. P. 939.
62. *Лозино-Лозинский Л. К.* Очерки по криобиологии. Л., 1972.
63. *Животова Е. Н., Кулешова Л. Г., Зинченко А. В., Чеканова В. В.* // Доклады АН Украины. 2007. № 11. С. 81.
64. *Kitada Y, Tomizawa K., Kanno H.* // Criobiology. V. 59. № 3. P. 403.
65. *Зинченко А. В., Боброва Е. Н.* // Доклады АН Украины. 2010. № 12. С. 166.
66. *Kanno H., Kajwara K., Miyta K.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132, P. 1945.
67. *Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Можаев А. П.* Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987.
68. *Tretyakov Yu. D., Oleynikov N. N., Shlyakhtin O. A.* Cryochemical technology of advanced materials. London: Chapman & Hall, 1997. 320 p.
69. *Tretyakov Yu. D., Shlyakhtin O. A.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 19–24.
70. *Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 7. С. 643.
71. *Гулевич В. И.* Криохимическая технология многокомпонентных материалов со структурно-чувствительными свойствами. Глава 1. Док. диссерт. М., 2010.

Глава 1

Стеклообразование в водно-нитратных системах

Нитратные стекла с температурой стеклования выше 25 °С впервые получены из расплава в системе $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 [1]. В монографии Роусона [2] есть небольшая глава «нитратные стекла», в которой говорится о том, что эти стекла образуются только в системах, состоящих из двух или более нитратов различных металлов. Перечисляются системы главным образом состоящие из нитратов одновалентных и двухвалентных металлов. Проблемы стеклообразование в этих системах рассматриваются с разных точек зрения. Согласно одной из них, важным фактором в стеклообразовании считается фактор искажения строения нитрат-иона. Однако результаты исследования нитратных стекол методами ИК и КР не говорят об искажении нитрат-ионов. Согласно этим исследованиям, нитрат-ионы в нитратных стеклах не отличаются от ионов, существующих в кристаллических нитратах. Некоторые исследователи при объяснении стеклообразования в нитратных системах считали важным фактором различие в силе полей катионов, солей, входящих в состав исследуемой системы (под силой поля катионов понимают отношение z/r^2, где z — заряд и r — радиус катиона [2]). По их мнению, стеклообразование происходит только в тех случаях, когда сила полей катионов отличается больше, чем на 0,7 единиц. Однако из совокупности рассматриваемых факторов не удалось сформулировать определенную точку зрения на причину стеклообразования в этих системах.

Долгое время нитратными стеклами считались только эти стекла.

Наши систематические исследования водно-электролитных стеклообразующих систем были связаны с поиском новых оптически прозрачных сред, используемых при создании оптических квантовых генераторов и люминофоров. Первым объектом исследования были выбраны нитратные стекла, которые будучи мало изученными представляли большой

простор для поиска. При этом мы исходили из информации [2] о том, что это безводные стекла. Но поскольку при синтезе образцов, одним из исходных компонентов всегда был кристаллогидрат, появилась проблема получения абсолютно безводных стекол. Первоначально объектом исследования стала система из нитратов магния и натрия, причем изучались только отдельные составы, стабильные к кристаллизации, которые легировались ионами редкоземельных металлов и уранил-ионами. Подробно результаты исследований изложены в работах [3–15]. Несмотря на прикладной характер задачи, в ходе исследования получен ряд новых научных результатов, оказавшихся неожиданными и позволивших по-новому взглянуть на эти необычные неорганические стекла. Было установлено, что вода является составной частью полученных нами нитратных стекол, определяющей их строение и свойства; сделано предположение о полимерной природе этих нитратных стекол, об их молекулярно-цепочечном строении. Но возникает вопрос: какая связь между безводными нитратными стеклами и нитратными стеклами на основе водородных связей, кроме, разумеется, факта наличия самого нитрат-иона в обоих видах стекол. К этому вопросу мы вернемся в конце главы после подробного анализа результатов исследований конкретных систем.

Бинарные нитратные системы

Было исследовано стеклообразование в бинарных системах: **$Mg(NO)_3$ — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — H_2O [16], $Cd(NO_3)_2$ — H_2O [17], $Al(NO)_3$ — H_2O** [18].

В системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O по данным работы [19] имеется две области стеклообразования: первая область простирается от 4 до 9 мол./% $Mg(NO_3)_2$ (соответствует интервалу соотношений между компонентами $Mg(NO_3)_2$ и H_2O от 1 : 24 до 1 : 10); вторая — от 18 до 30 мол. % $Mg(NO_3)_2$ (в интервале соотношений ($Mg(NO_3)_2$ и H_2O 1 : 4,5, 1 : 2,3). Наличие двух областей стеклообразования в этой системе обусловлено характером взаимодействия ее компонентов, что наглядно следует из диаграммы состояния системы [20], согласно которой в системе образуются два конгруэнтно растворимых соединения $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ с хорошо выраженными максимумами растворимости, следовательно, эвтектики также хорошо выражены, именно в районе

этих эвтектик и находятся области стеклообразования. Кристаллогидрат состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ находится за пределами границ области стеклообразования. Строение его известно [21]. В структуре этого соединения ион магния расположен в центре октаэдра и окружен шестью молекулами воды, а две нитратогруппы в первую координационную сферу иона магния не входят.

Исходя из того, что во второй области стеклообразования системы $Mg(NO_3)_2$ — H_2O на одну молекулу нитрата магния приходится меньше шести молекул воды , представлялось возможным получить стеклообразующие образцы этой области методом дегидратации кристаллогидрата состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, что и было сделано нами впервые при температуре 190 °С [10]. По данным термогравиметрии при этой температуре гексагидрат нитрата магния теряет две молекулы воды, следовательно, можно было предположить, что в состав стеклообразного нитрата магния входит четыре молекулы воды. Исследование методом объемного титрования с помощью реактива Фишера показало, что количество молекул воды в стеклообразном нитрате магния действительно соответствует четырем, что подтверждает выводы, полученные методом термогравиметрии. Следовательно, формулу стеклообразного нитрата магния можно записать как $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Были исследованы ИК-спектры кристаллогидрата состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и стеклообразного образца состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ рис. 1(а, б). Представлялось интересным сравнить эти спектры.

ИК-спектр кристаллогидрата $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ имеет следующий набор частот: 3410, 3230 $см^{-1}$ $\nu(OH)$, 1380 $см^{-1}$ $\nu_3(NO_3)$, 1624 $см^{-1}$ $\delta(OH)$, 820 $см^{-1}$ $\delta(NO)$, 600, 470 $см^{-1}$. Наиболее интенсивная полоса 3410 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям молекул воды, образующих водородные связи друг с другом. В этой же области имеется небольшая полоса с четко выраженным максимумом 3230 $см^{-1}$, свидетельствующая о том, что некоторое количество молекул воды образует водородные связи с нитрат-ионами [22]. Полосы 1624 и 820 $см^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям воды и нитратогруппы соответственно. Частоты 600 и 470 $см^{-1}$ однозначно трудно интерпретировать. Известно, что вхождение воды в первую координационную сферу металла приводит к появлению в колебательных спектрах полос, характеризующих собственные колебания $Me(H_2O)_n$-комплекса. Валентные колебания Me-O в таких группировках для ряда аквокомплексов лежат в интервалах частот 300–860 $см^{-1}$ [23], также известно, что кристаллизационная вода

поглощает в низкочастотной области спектра 600–300 $см^{-1}$ благодаря либрационным колебаниям [24].

Спектр поглощения стеклообразного нитрата магния заметно усложняется, что выражается в уширении полос валентных колебаний ОН-групп, появлении новых полос с частотами 2470 и 2360 $см^{-1}$, а также в значительном увеличении фона поглощения в низкочастотной области спектра, что свидетельствует об образовании более сильных, по сравнению с исходным кристаллогидратом, водородных связей в стеклообразном тетрагидрате нитрата магния [24]. Кроме того, расщепление полосы ν_3 (NO_3) в спектре поглощения стеклообразного нитрата магния и то обстоятельство, что частота 1048 $см^{-1}$ становится активной в ИК-спектре, свидетельствуют о вхождении нитратогруппы в первую координационную сферу иона магния в качестве монодентантного лиганда [25].

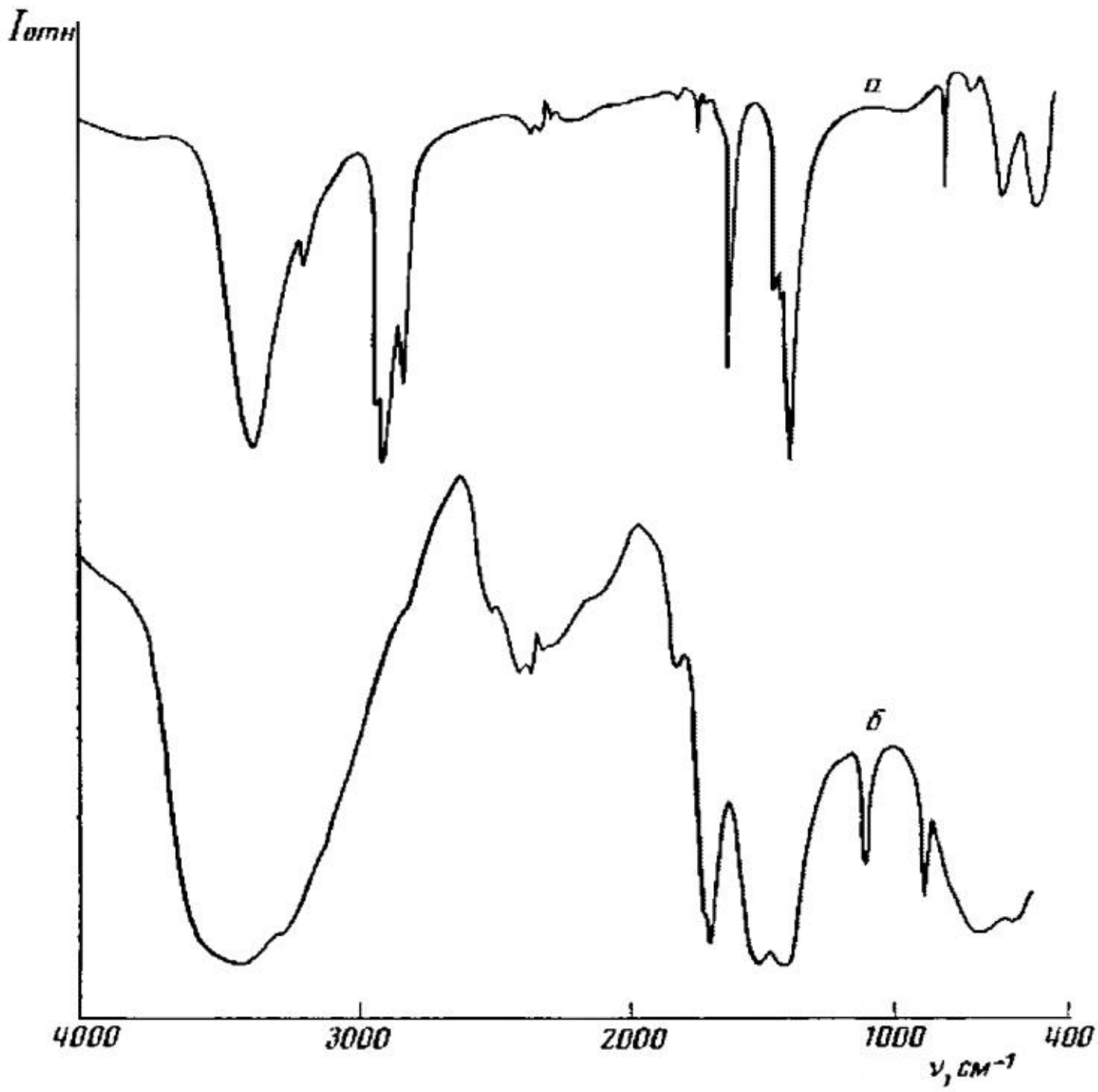


Рис. 1. ИК-спектры кристаллогидрата состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (а) и стекла состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (б)

Параллельно с исследованиями колебательных спектров проводили исследование электронных спектров на предмет определения координационного числа иона магния. Для этого в стеклообразный тетрагидрат нитрата магния включали ионы кобальта (II) и никеля (II) в качестве меток, на основании подобия стереохимии нитратов магния, никеля и кобальта.

На рис. 2. представлены электронные спектры водных растворов нитратов кобальта и никеля и спектры стеклообразного тетрагидрата нитрата магния, легированного этими нитратами.

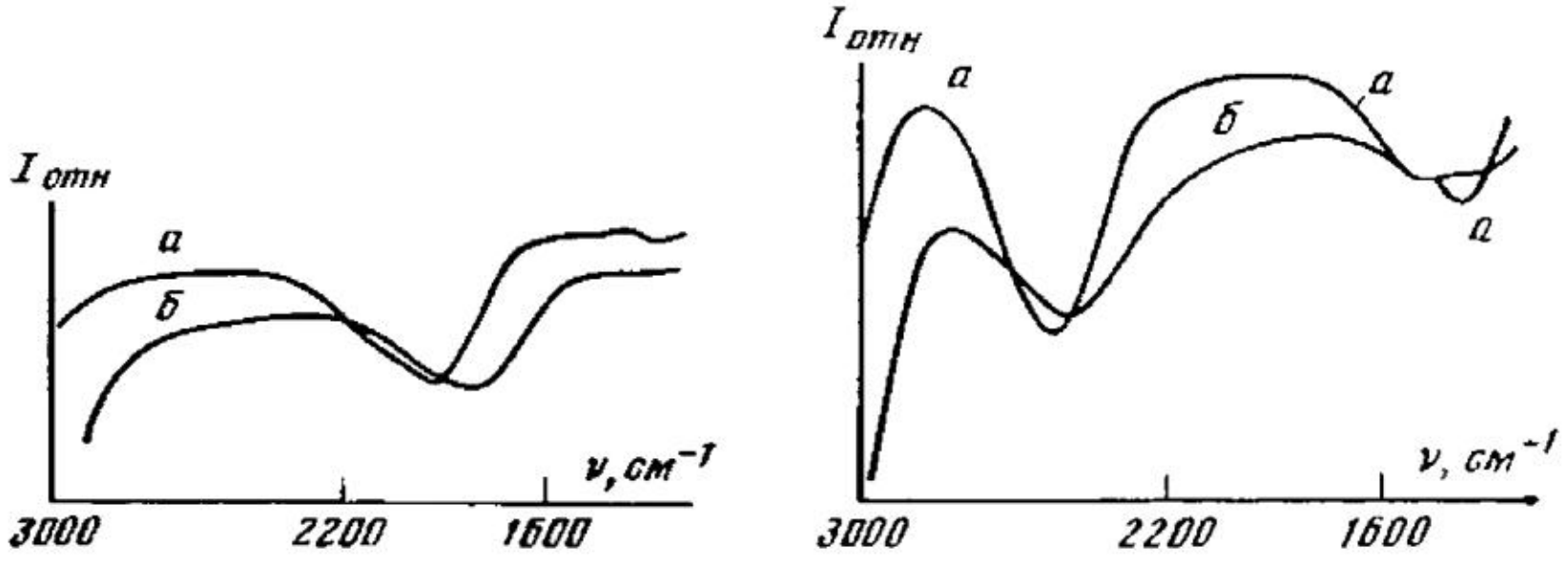
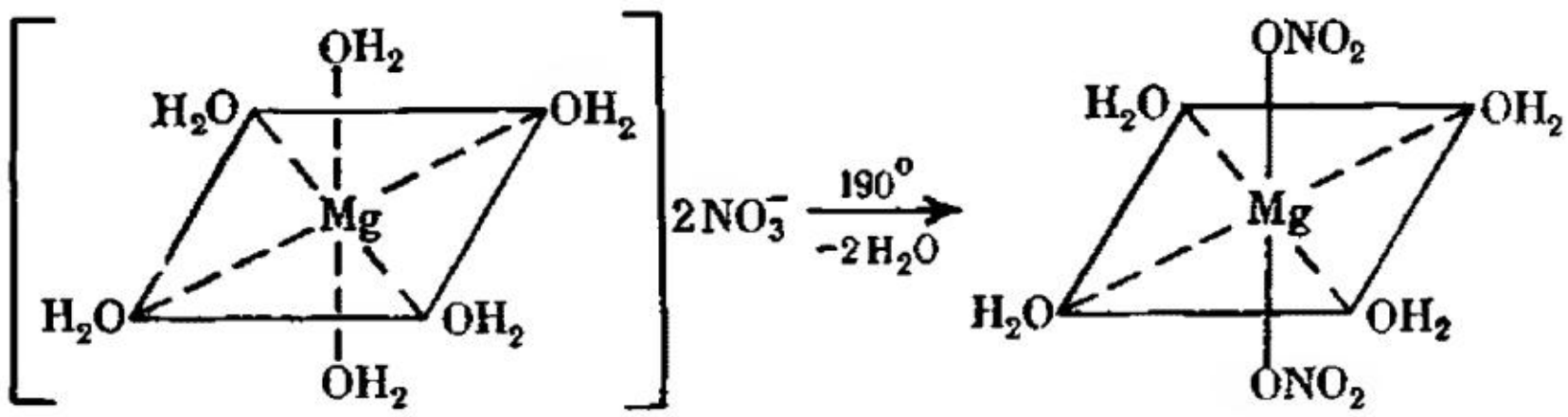


Рис. 2. Электронные спектры а — водный раствор нитрата кобальта, б — стекло, легированное 0,01 мас. % $Co(NO_3)_2$ (слева) и а — водный раствор нитрата никеля, б — стекло, легированное 0,05 мас. % $Ni(NO_3)_2$ (справа)

Установлено, что полосы поглощения в стекле с частотами 18400 $см^{-1}$ (для кобальта) и 24500 $см^{-1}$ (для никеля) сдвинуты в область низких частот по сравнению с частотами в спектрах водных растворов, но тем не менее находятся в области частот, отвечающих октаэдрической координации. Сдвиг частот и отличная от спектра водного раствора форма спектра стекла говорят о перестройке структуры комплекса при переходе от водного раствора к стеклу с сохранением октаэдрической координации [26].

Исходя из того, что гексагидрат нитрата магния — аквакомплекс, в первой координационной сфере которого шесть молекул воды, переход от гексагидрата нитрата магния к стеклообразному четырехводному нитрату магния, на основании данных термогравиметрии, ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии и химического анализа, можно описать следующей схемой:



В этой схеме структурной единицей стеклообразного нитрата магния является октаэдр, в котором ион магния окружен четырьмя молекулами воды и двумя нитратогруппами. Методом низкотемпературного термического анализа установлена температура стеклования тетрагидрата нитрата магния $T_g = -32$ °C. При комнатной температуре тетрагидрат нитрата магния представляет собой бесцветную высоковязкую жидкость, которая быстро кристаллизуется.

Водные растворы системы $Mg(NO_3)_2$ — H_2O, в том числе и стеклообразующие, были исследованы методом электропроводности.

В связи с тем, что вязкость концентрированных растворов нитрата магния очень высока и равновесие в жидкой фазе устанавливается медленно, была разработана методика измерения электропроводности таких концентрированных растворов. Концентрированные растворы (7,8–27,7 мол. % $Mg(NO_3)_2$) готовили в сосуде, снабженном мешалкой, который помещали в термостат. Внутри сосуда находилась стеклянная u-образная электролитическая ячейка, через которую можно просасывать исследуемый раствор. Установление равновесия в жидкости контролировали по постоянству сопротивления раствора при неоднократном просасывании его через ячейку. Одновременно отбирали пробы раствора, в которых титрованием с ЭДТА определяли содержание Mg^{2+}. Эта методика позволяет определить электропроводность растворов, находящихся в равновесии с твердыми фазами.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены экспериментальные результаты. Сравнение наших результатов с выводами, полученными в работе [27], показывает, что величины энергий активации электропроводности, рассчитанные в данной работе для ряда водно-электролитных растворов (в том числе и для состава 20,3 мол. % $Mg(NO_3)_2$) в интервале температур 9–95 °C, хорошо согласуются со значениями энергии активации электропроводности стеклообразующих расплавов системы $Mg(NO_3)_2$ — H_2O, полученных нами в том же интервале температур и концентраций [13].

Как видно из рис. 3, все изотермы удельной электропроводности имеют максимум, который несколько смещается в сторону больших концентраций при увеличении температуры. Наличие максимума на изотермах удельной электропроводности является обязательным свойством систем вода — электролит и свидетельствует об изменении структуры раствора от водоподобной в разбавленных растворах к расплавоподобной в концентрированных растворах [28]. Типичным для водно-электролитных систем является и общий вид концентрационной зависимости энергии активации электропроводности, характеризующейся ростом $E_{ак}$ в области концентрированных растворов [28].

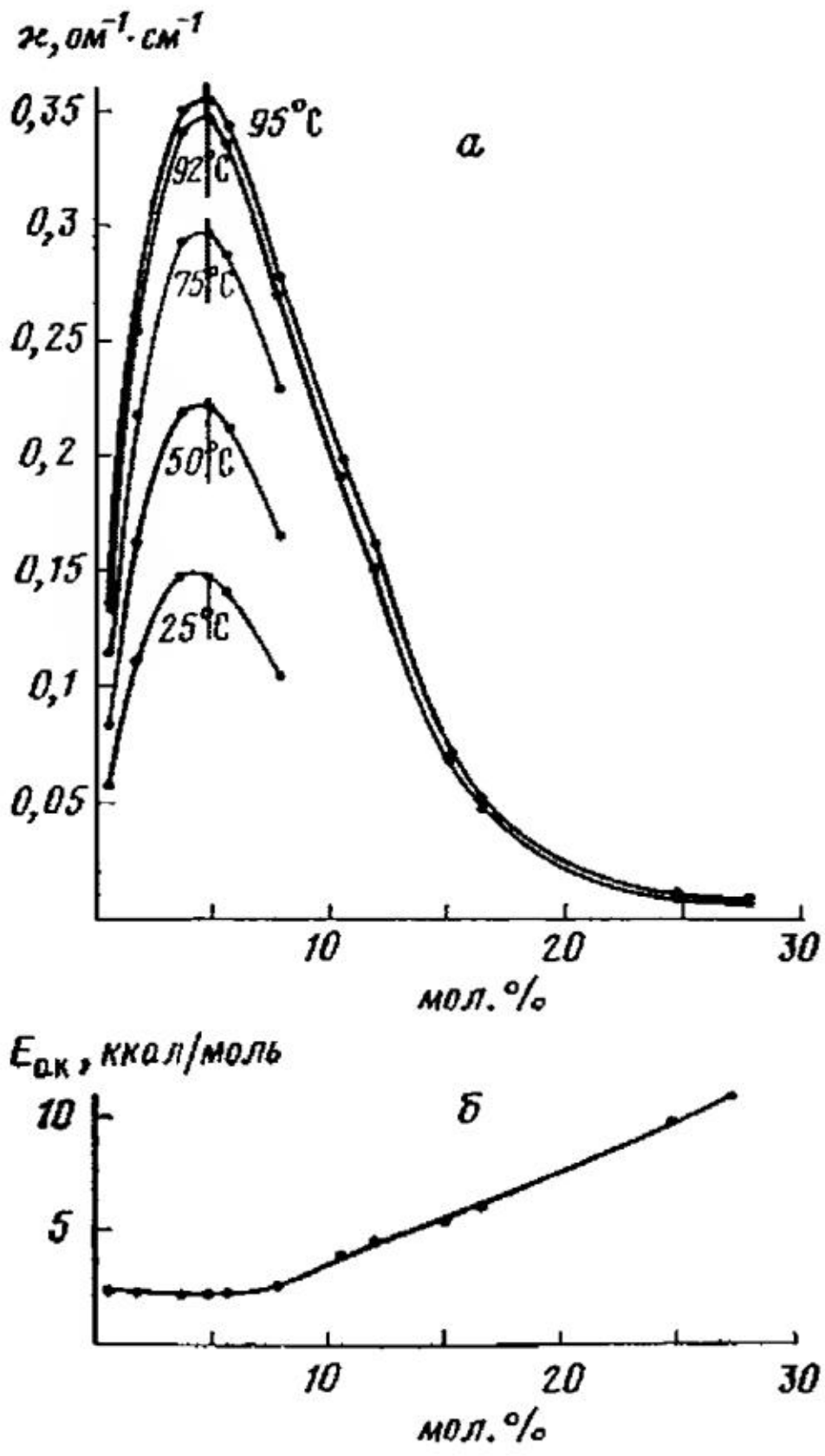


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности (а) и энергии электропроводности (б) в системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O

Таблица 1. Электропроводность в системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O

Концентрация		Удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$					$E_{ак}$, ккал/моль
масс.%	мол.%	25° С	50° С	75° С	92 °С	95° С	
5,36	0,683	0,05587	0,08361	0,1126	0,1320	0,1354	2,3
12,80	1,753	0,1097	0,1625	0,2176	0,2537	0,2601	2,3
23,63	3,622	0,1481	0,62197	0,2940	0,3425	0,3511	2,25
29,30	4,793	0,1474	0,2210	0,2971	0,3470	0,3557	2,25
32,72	5,578	0,1401	0,2120	0,2866	0,3357	0,3443	2,3
41,00	7,784	0,1034	0,1641	0,2283	0,2707	0,2783	2,5
49,3	10,6				0,191	0,199	3,9
52,8	12,0				0,153	0,161	4,5
59,3	15,1				0,0669	0,0703	5,3
62,0	16,5				0,0473	0,0505	5,9
73,0	24,7				0,00816	0,00908	9,6
75,0	27,7				0,00715	0,00798	10,5

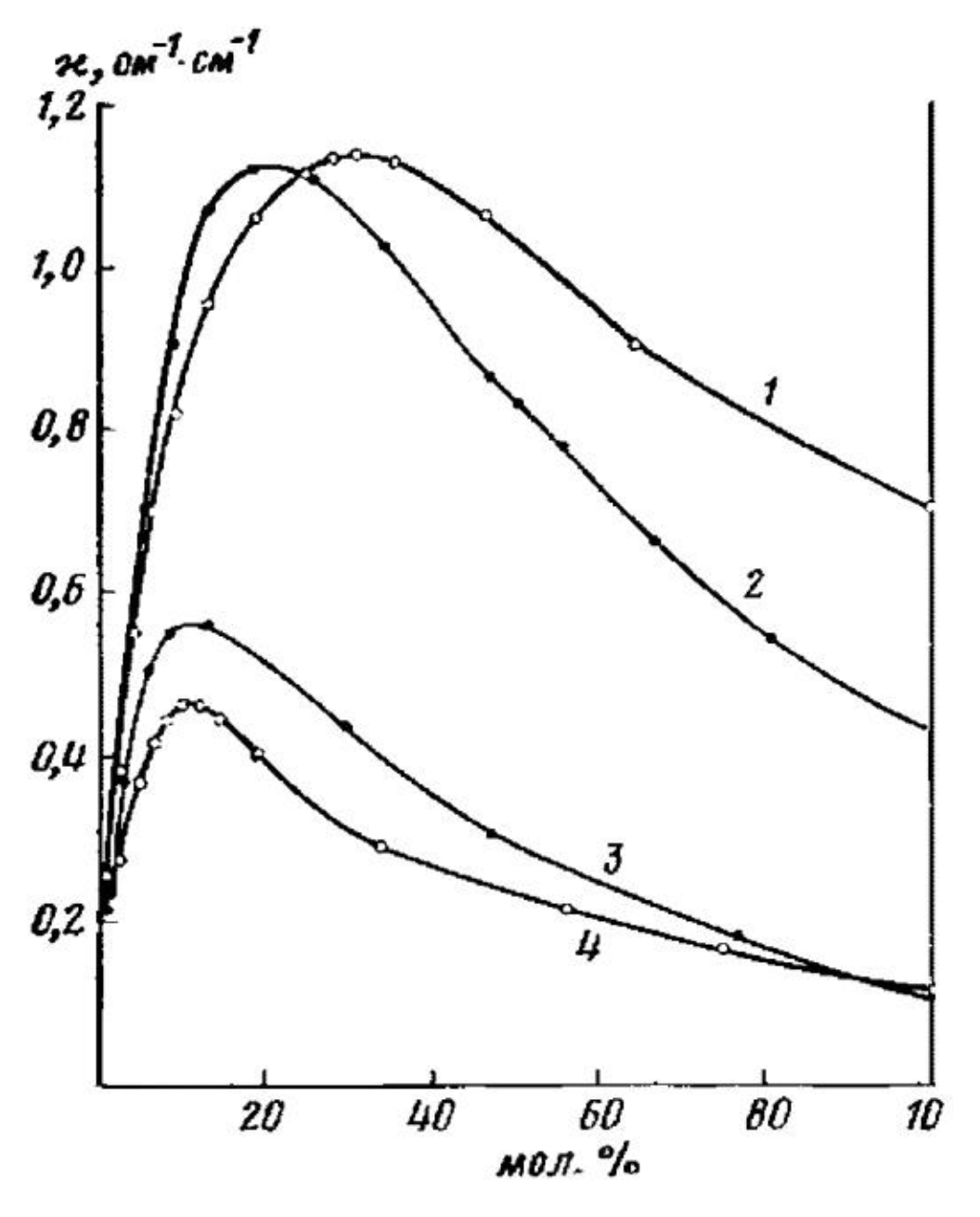


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности в системах вода — электролит: $AgNO_3$ — H_2O (1), NH_4NO_3 — H_2O (2), $AgTl(NO_3)_2$ — H_2O (3), $LiClO_3$ — H_2O (4)

Интересно отметить, что наиболее устойчивые к кристаллизации стекла в системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O получаются при концентрациях 20 мол. % $Mg(NO_3)_2$, что соответствует предлагаемой схеме, когда на один ион Mg^{2+} приходятся четыре молекулы воды и две NO_3-группы. Уменьшение или увеличение содержания воды в образцах относительно этого оптимального состава ведет к их быстрой кристаллизации.

Малая подвижность молекулярной системы в области стеклообразующих составов подтверждается данными по электропроводности жидких фаз, строение которых, по-видимому, соответствует структуре стекол [29]. Как видно из рис. 4, величина электропроводности растворов нитрата магния в области стеклообразования оказывается очень низкой сравнительно с электропроводностью столь же концентрированных растворов других сильных электролитов, но не склонных к стеклообразованию, а энергии активации электропроводности стеклообразующих растворов значительно превосходят энергии активации для растворов этих электролитов [28, 35]. В границах области стеклообразования наблюдается уменьшение электропроводности и рост энергии активации, что, по-видимому, в первую очередь связано с усилением межионных взаимодействий.

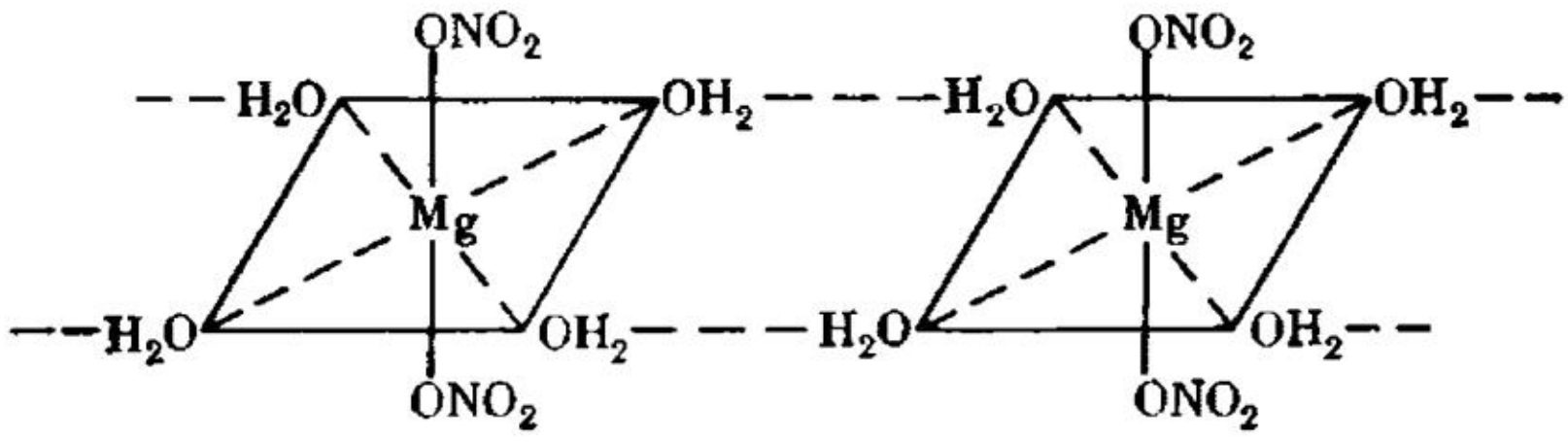
Таким образом, электропроводность в системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O имеет особенности, заключающиеся в резком падении проводимости и аномально низких значениях электропроводности в области стеклообразующих составов, что, по-видимому, является спецификой такого рода систем и, возможно, что измерение электропроводности может быть использовано в качестве экспресс-метода для выявления склонности водно-электролитных систем к стеклообразованию.

В работе [30] С. В. Немиловым была обнаружена корреляции между энтропией активации вязкого течения и валентной структурой стекол, согласно которой определенные структурные группировки соответствуют определенным интервалам значений энтропии активации вязкого течения.

На основании данных по электропроводности для стеклообразного тетрагидрата нитрата магния при $T = 20$ °C рассчитана энергия активации электропроводности, которая составляет $\Delta E_\chi = 22{,}9$ ккал/моль. Поскольку для нитратных расплавов отношение энергии активации электропроводности к энергии активации вязкого течения близко к единице [2], можно предположить, что исследование электропроводности и анализ ее активационных параметров позволяет получить

информацию о строении нитратного стекла, согласно корреляции, предложенной Немиловым. Учитывая выше сказанное и исходя из того, что энтропия активации электропроводности для стеклообразного тетрагидрата нитрата магния равна $\Delta S_{\chi} = 250$ э. в (см. табл. 3), на основании работы [30] можно предположить, что в строении стеклообразного $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ преобладают молекулярно-цепочечное комплексы.

Тогда его строение, по-видимому, можно представить схемой:



1. Система $Cd(NO_3)_2$ — H_2O

Согласно данным равновесной диаграммы растворимости, в этой системе образуется три кристаллогидрата: $Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и две эвтектики [20]. Синтез стеклообразующих расплавов и стекол осуществлялся методом сплавления компонентов в открытых контейнерах, методика изложена в работе [17]. Впервые в этой системе нами обнаружены две области стеклообразования. Первая область стеклообразования в системе $Cd(NO_3)_2$ — H_2O установлена по прозрачности замороженных в жидком азоте водных растворов по методике [19]. Она простирается от 6,5 до 14 мол. % $Cd(NO_3)_2$, что соответствует соотношению между компонентами от $Cd(NO_3)_2 \cdot 14H_2O$ до $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидрат состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ находится в границах области стеклообразования и, следовательно, обладает стеклообразующей способностью. К сожалению, информации о структуре этого кристаллогидрата в литературе не обнаружено. Второй кристаллогидрат $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ по составу находится за пределами области стеклообразования данной системы. При плавлении тетрагидрата нитрата кадмия в запаянной ампуле при температуре 180 °С получается прозрачный расплав, который при охлаждении сразу кристаллизуется. Однако при нагревании кристалло-

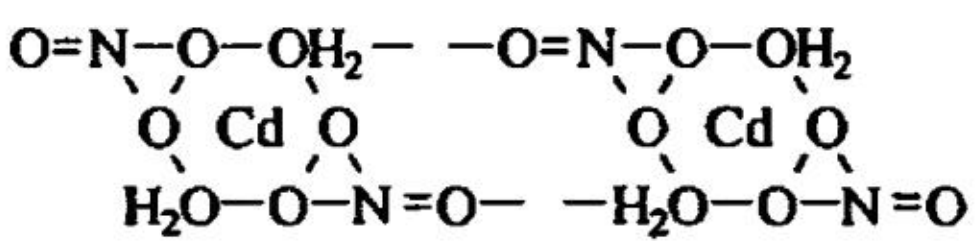
гидрата этого состава до температуры 180 °С в открытом контейнере образуется прозрачный вязкий расплав, который при охлаждении в жидком азоте превращается в стекло. Это обстоятельство послужило поводом для поиска второй области стеклообразования в данной системе, которой по составу отвечает стеклообразный продукт, полученный в результате дегидратации кристаллогидрата состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Методом термогравиметрии установлено, что состав стеклообразного продукта — $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Для определения границ второй области стеклообразования в системе $Cd(NO_3)_2$ — H_2O навески готовили из обезвоженного нитрата кадмия (обезвоживание осуществляли в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение двух суток) и тетрагидрата нитрата кадмия. Приготовленные навески переносили в ампулы, которые сначала откачивали, запаивали, а затем помещали в муфельную печь и выдерживали при температуре 200 °С в течении 30 минут. При охлаждении в жидком азоте некоторые прозрачные расплавы застывали в стекла. Таким образом, установлены границы второй области стеклообразования в системе $Cd(NO_3)_2$ — H_2O, простирающиеся от 28,5 до 36,5 мол. % $Cd(NO_3)_2$, что соответствует соотношению между компонентами $Cd(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ и $Cd(NO_3)_2 \cdot 1{,}7H_2O$. Сопоставление с диаграммой растворимости системы $Cd(NO_3)_2$ — H_2O границ второй области стеклообразования показало, что вторая область стеклообразования в данной системе располагается по обе стороны от второй эвтектики (31,9 мол. % $Cd(NO_3)_2$), что хорошо согласуется с критерием Роусона, согласно которому область стеклообразования часто является областью составов с низкой температурой ликвидуса, т. е область эвтектик [2]. Наиболее стабильным является стекло, соответствующее по составу инконгруэнтно плавящемуся соединению $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Методом ДТА установлено, что для стекла состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ $T_g = -28$ °С.

Структура кристаллогидрата $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ известна [31]. Ион кадмия находится в окружении восьми кислородных атомов (четыре от четырех молекул воды и четыре от двух нитратогрупп, которые бидентантно связаны с ионом кадмия). Построенные таким образом полиэдры связаны между собой водородными связями.

Исходя из того, что расплав состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ стекла не образует, а расплав состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ при охлаждении застывает в устойчивое к кристаллизации стекло можно сделать предположение о различиях в их строении. Сведения о структуре дигидрата нитрата

кадмия отсутствуют. Для того чтобы объяснить почему при обезвоживании тетрагидрата нитрата кадмия до дигидрата образуется стекло, по-видимому, следует допустить изменение КЧ кадмия от 8 до 6. В пользу этого допущения можно привести следующее рассуждение. Если для иона кадмия при переходе от тетрагидрата к дигидрату сохраняется КЧ = 8, то для компенсации числа лигандов при потере двух молекул воды надо использовать третий атом кислорода от нитратогруппы, чтобы обеспечить иону кадмия восемь лигандов. Это возможно при условии, что третий атом кислорода нитратогруппы, которая бидентантно связана с одним полиэдром, входит в первую координационную сферу другого полиэдра. Но тогда не остается свободного атома кислорода для образования водородной связи $O_2NO\cdots H_2O$, и тем самым невозможна полимеризация полиэдров, а следовательно, и стеклообразование. Если КЧ кадмия изменяется от 8 до 6, то третий атом кислорода нитратогруппы участвует в образовании межмолекулярной водородной связи между октаэдрами через связь $O_2NO—H_2O$. Это можно представить следующим образом:



В случае, если КЧ = 6, число лигандов в координационной сфере атома кадмия уменьшается и, следовательно, возрастает сила связи Cd—O. Связь становится короче, а потому способна обеспечить более прочное сцепление полиэдров, состоящих из октаэдров кадмия, образованных четырьмя атомами кислорода двух нитратогрупп и двумя кислородными атомами двух молекул воды. При этом удлиняется цепочка полиэдров за счет водородных связей между ними, что и приводит к стеклообразованию.

Предположение о возможности изменения КЧ иона кадмия при переходе от кристаллогидрата состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ к стеклообразному образцу состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ имеет довольно веские основания. Одним из условий образования прочного стеклообразного каркаса является наличие сильных связей. Ион кадмия отличается высокой поляризуемостью, а потому образует с атомом кислорода сравнительно прочные связи. Согласно работе [32], КЧ стеклообразующих катионов должно быть возможно малым. Кроме того, известно, что некоторые

катионы меняют КЧ с переходом из кристаллического состояния в стеклообразное. Так, например, глубокое различие природы корунда в стеклообразном и кристаллическом состоянии заключается в понижении КЧ алюминия от 6 (кристаллическое) до 4 (стеклообразное). Аналогичных примеров в монографии [33] приведено достаточно много. В пользу предположения о возможном изменении КЧ иона кадмия при переходе от кристаллогидрата состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ к стеклообразному образцу состава $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, пусть косвенно, свидетельствует еще один факт: в структуре безводного нитрата кадмия координационное число кадмия равно шести [34]. Естественно, что это предположение требует экспериментального подтверждения.

Были проведены термические исследования стеклообразующих составов системы $Cd(NO_3)_2$ — H_2O. В табл. 2 представлены результаты исследования температур стеклования T_g в зависимости от состава, из которых следует, что температура стеклования тем выше, чем ниже концентрация воды в стеклообразующем образце.

Таблица 2. Зависимость величины температуры стеклования от состава в системе $Cd(NO_3)_2$ — H_2O

$Cd(NO_3)_2$, мол. %	Соотношение $H_2O : Cd(NO_3)_2$	t_g, °C	Вид образца	$Cd(NO_3)_2$, мол. %	Соотношение $H_2O : Cd(NO_3)_2$	t_g, °C	Вид образца
5	19		Кристалл	16	5		Кристалл
6	16		То же	17	4.8		То же
6.7	14	−129	Стекло	20	4		»
7	13	−116	То же	25	3		»
8	11.5	−110	»	28.6	2.5		»
9	10	−106	»	33	2	−28	Стекло
10	9	−102	»	36	1.8		То же
12	7.3	−86	»	40	1.5		Кристалл
14	6.1	−78	»	50	1		То же
15	5.6		Кристалл				

2. Система $Al(NO_3)_3$ — H_2O

В системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O, согласно диаграмме растворимости, образуется три кристаллогидрата составов: $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [20]. В работе [19] определены границы областей стеклообразования в ряде бинарных систем соль — вода,

в том числе и в системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O. Растворы в малых количествах (0,2 мл) замораживались в жидком азоте. Таким образом, была обнаружена одна область стеклообразования и она находится в интервале концентраций от 3 до 6 мол. % $Al(NO_3)_3$, что отвечает граничным составам $Al(NO_3)_3 \cdot 32{,}3H_2O$ — $Al(NO_3)_3 \cdot 15{,}7H_2O$. В наших исследованиях границы области стеклообразования для составов, являющихся при комнатной температуре гомогенными прозрачными растворами с разной степенью вязкости, устанавливали по прозрачности этих растворов, замороженных в жидком азоте, при этом следует отметить, что масса образцов составляла 2–3 г., а при получении образцов методом испарения насыщенных водных растворов масса была не менее 10 г. При изъятии из азота замороженные стеклообразующие растворы поразному вели себя в процессе нагревания. Одни из них переходили из стеклообразного состояния в раствор через кристаллизацию (образцы, составы которых прилегают к границам области стеклообразования), другие — минуя кристаллизацию (составы образцов, лежащие внутри области стеклообразования).

Вторая область стеклообразования в данной системе была обнаружена неожиданно в ходе дегидратации кристаллогидрата состава $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. При плавлении кристаллогидрата этого состава образуется прозрачный расплав, который при нагревании постепенно теряет воду. Обезвоживание расплава приводит к заметному увеличению его вязкости. Начиная с состава 20 мол. % $Al(NO_3)_3$, что соответствует составу $Al(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, замораживание расплава в жидком азоте приводит к получению прозрачного стекла, которое при нагревании от температуры жидкого азота до комнатной переходит из стекла в вязкий расплав без кристаллизации. Следует отметить, что только стеклообразующие образцы составов $Al(NO_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O$ — $Al(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ при 20 °C являются высоковязкими расплавами. Начиная с состава $Al(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ образцы полностью теряет текучесть, и потому образцы составов $Al(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$ — прозрачные твердые стекла с характерным раковистым изломом. Таким образом, в ходе дегидратации кристаллогидрата состава $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ установлено, что в системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O не одна, а две области стеклообразования. Границы второй области стеклообразования простираются от 20 до 50 мол. % $Al(NO_3)_3$, что соответствует соотношению между компонентами $Al(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ — $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$. Безводного нитрата алюминия в стеклообразном состоянии получить не удалось. Следует отметить, что

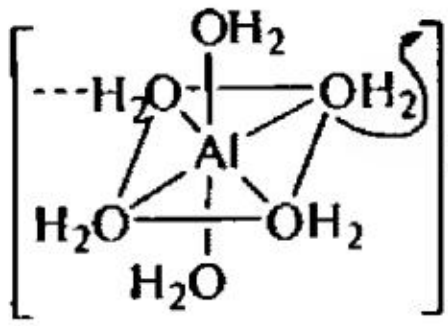
стеклообразующие составы системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O обладают разной степенью прозрачности, очевидно, это связано с гигроскопичностью нитрата алюминия (степень гигроскопичности возрастает с ростом концентрации нитрата алюминия). Однако интересно, что вопреки общей тенденции, наиболее прозрачным, стабильным к кристаллизации и действию влаги является твердое стекло состава $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$.

Используя опыт построения схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования [16], представляется интересным проследить за возможными структурными изменениями в границах области стеклообразования системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O.

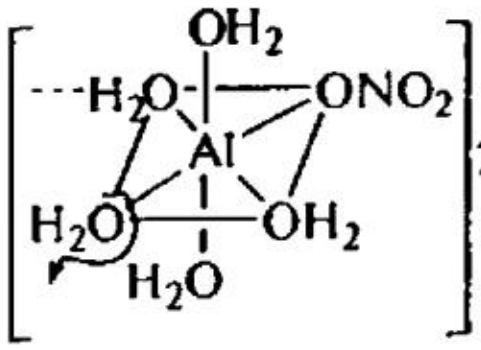
Исходным материалом для синтеза стеклообразующих составов второй области стеклообразования системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O является наногидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, структура которого известна [36]. В кристаллической структуре этого соединения присутствуют катионы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, анионы NO_3^- и некоординированные молекулы воды, объединенные системой водородных связей в трехмерный каркас. Наногидрат нитрата алюминия стекла не образует.

Структура $Al(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ неизвестна, но известно, что он также не стеклуется. Третьим кристаллогидратом, образующимся в системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O, является гексагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, структура которого дана в работе [37]. Известно, что гексагидрат нитрата алюминия существует в двух модификациях. Структуры обеих модификаций состоят из катионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и анионов NO_3^-, связанных между собой системой водородных связей. Состав этого соединения также находится за пределами границ второй области стеклообразования системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O. При дегидратации гексагидрата нитрата алюминия, по-видимому, происходит замена ушедших молекул воды на нитрато-группы (см. схему на с. 45).

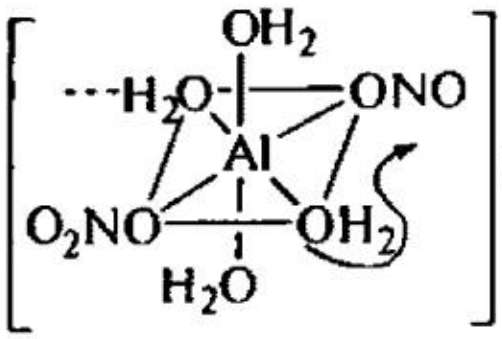
На схеме показан предполагаемый переход от гексагидрата $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ к моногидрату $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$. Установлено, что составы $Al(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ — стеклообразующие, но расплавы быстро кристаллизуются. Начиная с состава $Al(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ стабильность к кристаллизации возрастает и самым стабильным является стеклообразный моногидрат нитрата алюминия. В ходе обезвоживания гексагидрата нитрата алюминия, по-видимому, по аналогии с выводами работ [14], идет процесс замены ушедших молекул воды на нитрат-ионы сначала в качестве монодентатных лигандов, а начиная



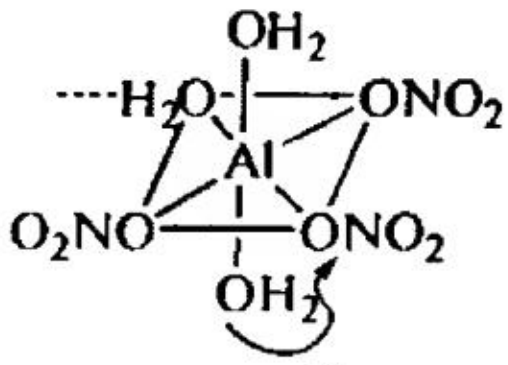
$3NO_3^- \xrightarrow[t^\circ]{-H_2O} Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O,$



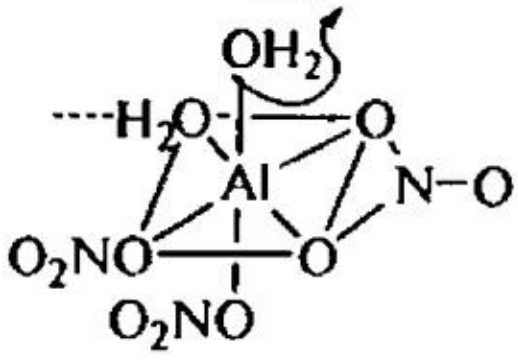
$2NO_3^- \xrightarrow[t^\circ]{-H_2O} Al(NO_3)_3 \cdot 5H_2O,$



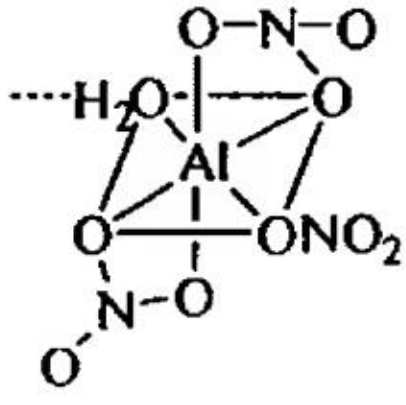
$NO_3^- \xrightarrow[t^\circ]{-H_2O} Al(NO_3)_3 \cdot 4H_2O,$



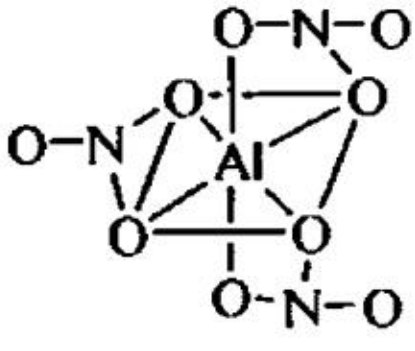
$\xrightarrow[t^\circ]{-H_2O} Al(NO_3)_3 \cdot 3H_2O,$



$\xrightarrow[t^\circ]{-H_2O} Al(NO_3)_3 \cdot 2H_2O,$



$\xrightarrow[t^\circ]{-H_2O} Al(NO_3)_3 \cdot H_2O,$



$Al(NO_3)_3.$

с дигидрата нитрата алюминия и в качестве бидентантного лиганда. Вхождение нитратогруппы в первую координационную сферу иона алюминия для стеклообразного моногидрата нитрата алюминия возможно через две бидентантные связи и одну монодентантную. Структурные единицы всех составов схемы соединены между собой через молекулы воды водородными связями с образованием молекулярно-цепочечных комплексов.

Для проверки корректности предполагаемой схемы возможных структурных перегруппировок в границах второй области стеклообразования системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O были исследованы ИК-спектры кристаллического наногидрата нитрата алюминия (гексагидрат на воздухе быстро поглощает воду и переходит в наногидрат) и стекла состава $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$.

На рис. 5 представлены ИК-спектры этих соединений. ИК спектр кристаллогидрата $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ имеет следующий набор частот: 3537 $см^{-1}$ $\nu(OH)$, 1379 $см^{-1}$ $\nu_3(NO_3)$, 1633 $см^{-1}$ $\delta(OH)$, 819 $см^{-1}$ $\delta(NO_3)$ (рис. 5а). Согласно работе [36], в кристаллической структуре $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ нитрат-ионы не входят в первую координационную сферу иона алюминия о чем и свидетельствует отсутствие расщепления полосы $\nu_3(NO_3)$. Наличие слабой полосы 1048 $см^{-1}$, которая обычно становится активной в ИК-спектре в случае монодентатной связи $M—ONO_2$ должно сопровождаться расщеплением полосы $\nu_3(NO_3)$. Расщепление не происходит, и, следовательно, говорить о монодентантной связи не позволяют ни данные кристаллической структуры, ни характер спектра. Слабые полосы в низкочастотной области спектра могут быть отнесены и к собственным колебаниям $M(H_2O)$-комплекса, и к либрационным колебаниям воды [25].

ИК-спектр стеклообразного моногидрата нитрата алюминия представлен следующим набором частот: 3377 $см^{-1}$ $\nu(OH)$, 1645 $см^{-1}$ $\delta(OH)$, 1458 и 1397 $см^{-1}$ $\nu(NO_3)$, 824 $см^{-1}$ $\delta(NO_3)$, 602 $см^{-1}$. В спектре стеклообразного $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$ наблюдается сильное расщепление полосы валентных колебаний нитратогруппы с максимумами 1458 и 1397 $см^{-1}$. Согласно [38], ион NO_3^- является бидентатным, если расщепление составляет около 66–20 $см^{-1}$. В данном случае оно составляет 61 $см^{-1}$. Следовательно, имеется основание для предположения о наличии бидентантной связи в стекле состава $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$. В пользу этого вывода свидетельствует и то обстоятельство, что в безводном нитрате алюминия все нитратогруппы выступают в качестве бидентатного лиганда [34].

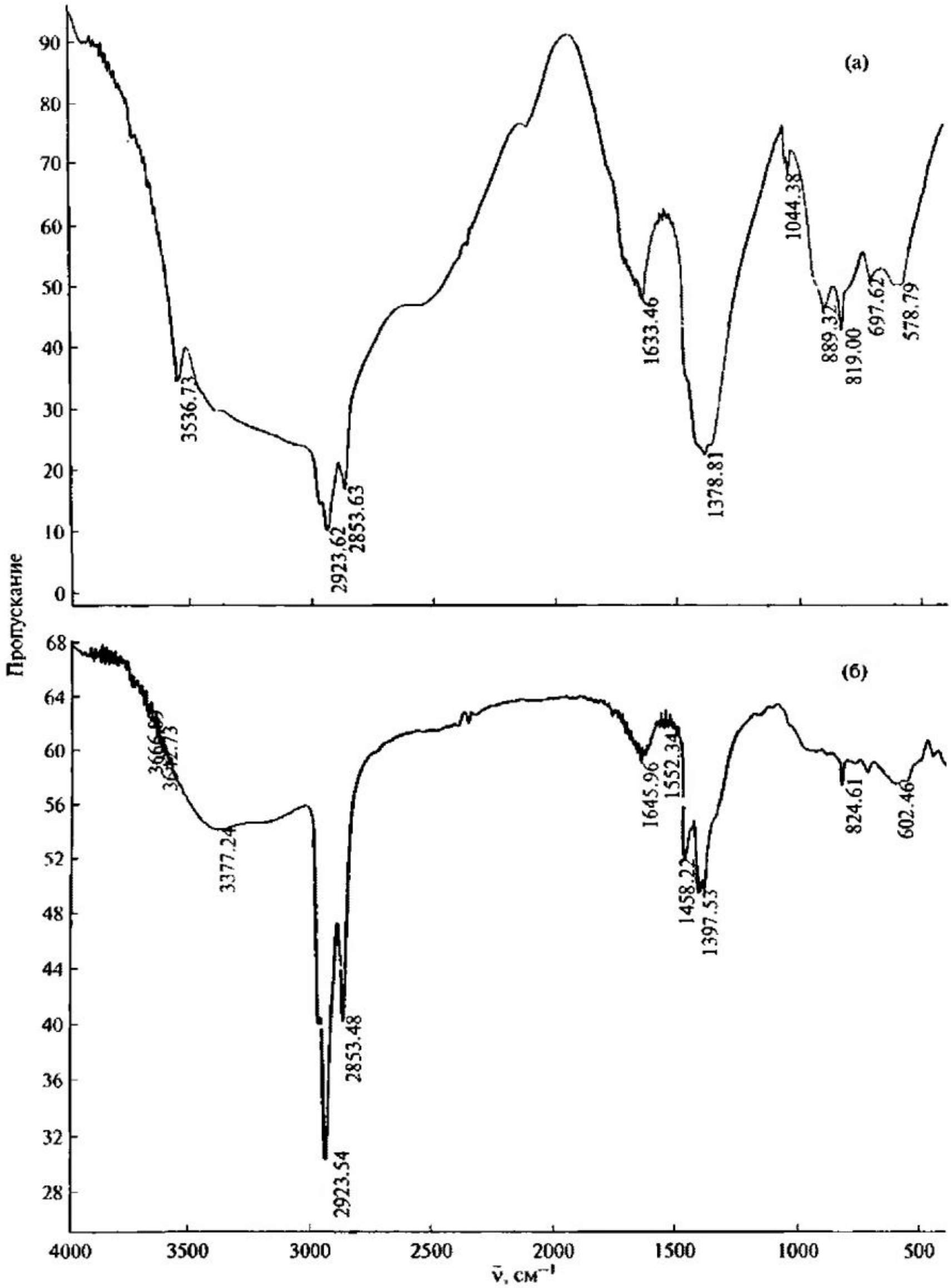


Рис. 5. ИК-спектры кристаллогидрата $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (а) и стекла состава $Al(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (б)

Таким образом, вывод, сделанный о строении стеклообразного моногидрата нитрата алюминия на основании предполагаемой схемы возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах второй области стеклообразования системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O, подтверждается результатами исследования ИК-спектров исходного и конечного продуктов синтеза. Представляется возможным и предположение о том, что наличие преимущественно бидентантной связи в стеклообразном моногидрате нитрата алюминия делает его негигроскопичным.

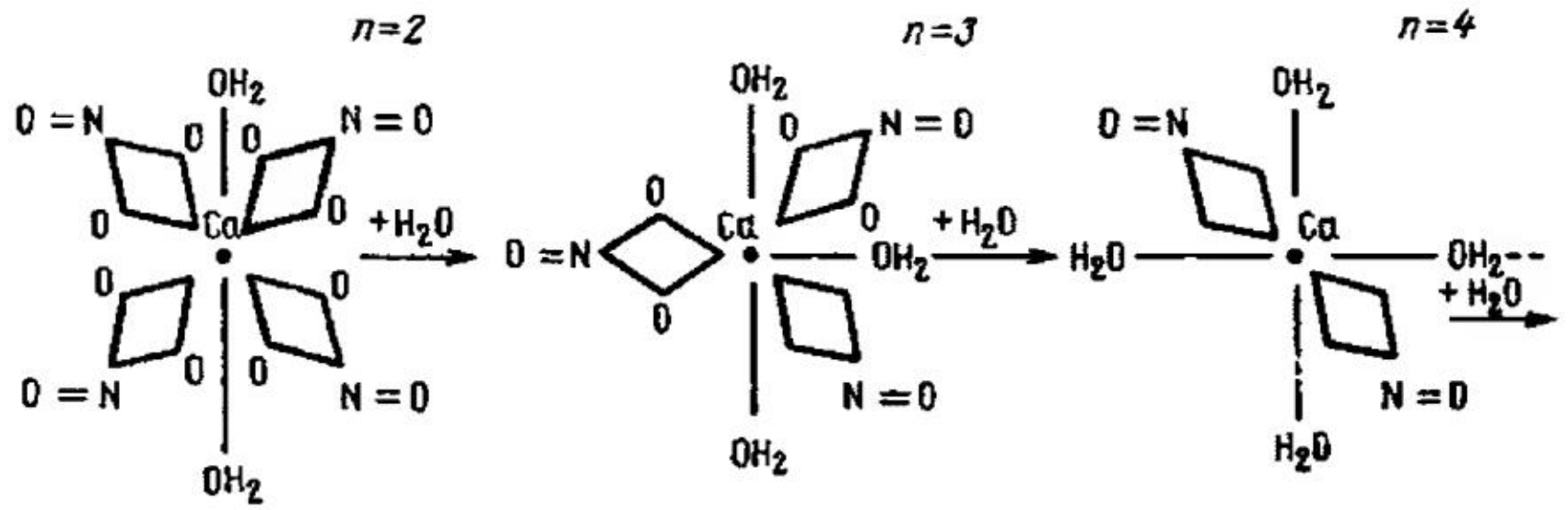
3. Система $Ca(NO_3)_2$ — H_2O

Область стеклообразования в системе $Ca(NO_3)_2$ — H_2O, согласно [19], простирается от 6 до 25 мол. % $Ca(NO_3)_2$, что соответствует соотношению между компонентами $Ca(NO_3)_2 \cdot 15H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Характер взаимодействия компонентов в этой системе иллюстрируется их диаграммой состояния [20], согласно которой в системе кристаллизуются два инконгруэнтно растворимых соединения, образующие между собой слабовыраженные эвтектики. В системе образуется три кристаллогидрата, структуры которых известны: $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ [34], что и послужило основанием для построение схемы. Известно также, что КЧ иона кальция в безводном нитрате кальция [34] и в водных растворах нитрата кальция равно шести [39], а NO_3^--группы — четырем [40].

В отличие от уже рассмотренных выше бинарных систем предположение о возможном строении стеклообразующих растворов системы $Ca(NO_3)_2$ — H_2O делается на основании только литературных данных.

Состав $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ находится за пределами области стеклообразования. Этот кристаллогидрат имеет слоистую структуру, КЧ иона кальция равно 10 (две молекулы воды и восемь атомов кислорода от нитратогрупп расположены в вершинах двухшапочной архимедовой антипризмы). Структура $Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (КЧ иона кальция равно 9) состоит из тетрамеров, а $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (КЧ иона кальция равно 9) — из трехшапочных тригональных призм. Оба этих соединений входят в состав области стеклообразования. Можно сделать предположение о том, что среди причин, способствующих стеклообразующей способности этих соединений по сравнению с дигидратом нитрата кальция, являются увеличение количества молекул воды и понижение КЧ кальция

в этих соединениях (как уже отмечалось выше, понижение КЧ способствует стеклообразованию) [32].

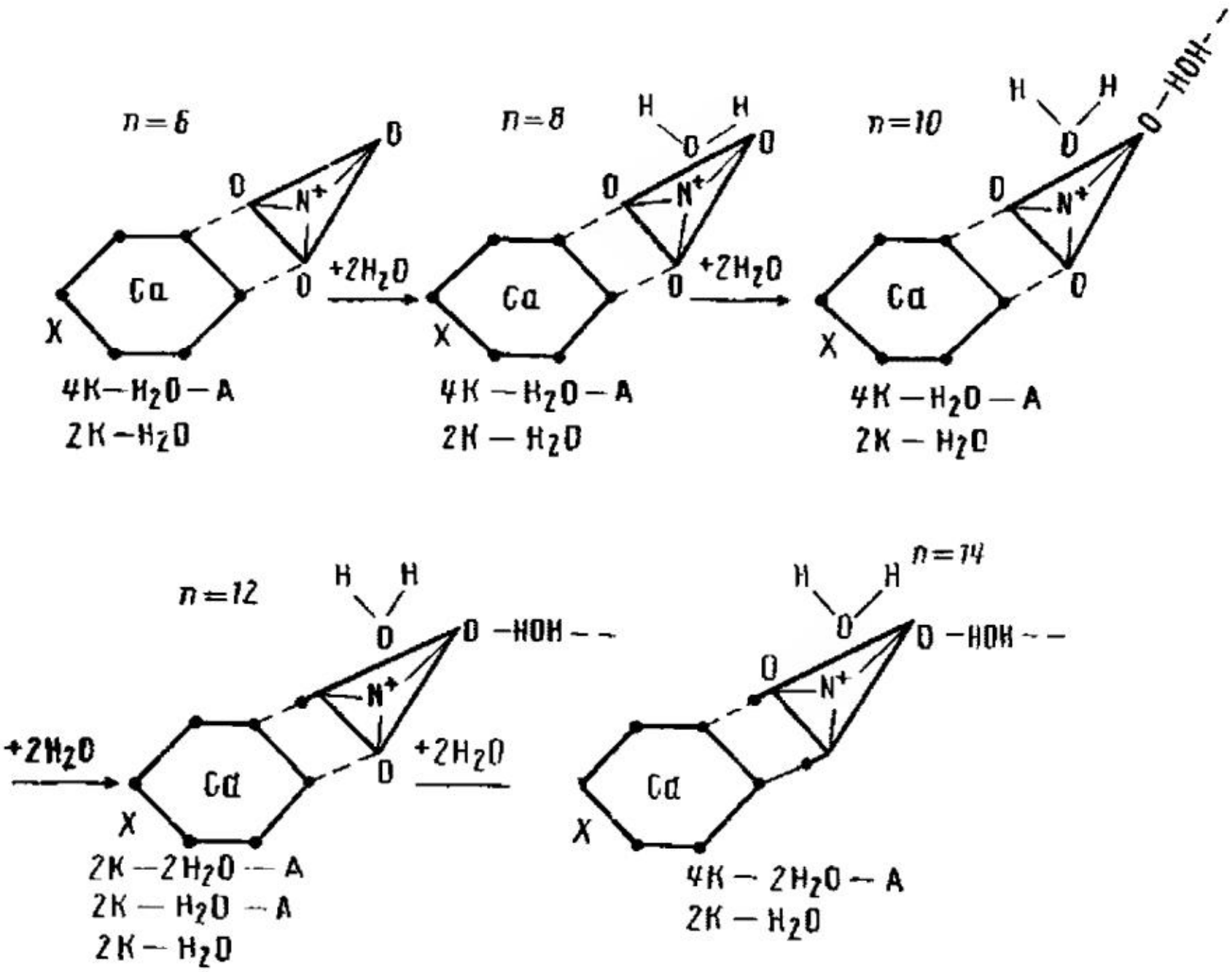


Согласно работе [39], КЧ кальция в водных растворах нитрата кальция равно шести. На этом основании проведем построение схемы, переходя от состава $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ к более разбавленным растворам. Увеличение концентрации воды в системе при переходе от тетрагидрата к гексагидрату нитрата кальция в первую очередь приводит к завершению формирования первой гидратной сферы вокруг иона кальция. Далее с увеличением концентрации воды, по-видимому, осуществляется формирование первой гидратной сферы вокруг нитратогруппы.

На составе $Ca(NO_3)_2 \cdot 14H_2O$ кончается процесс заполнения первой координационной сферы молекулами воды и для иона кальция, и для двух нитратогрупп нитрата кальция, при этом на всех этапах схемы, т. е. для всех составов, наблюдается разнообразие во внутримолекулярных связях и, следовательно, полимеризация возможна за счет межмолекулярных водородных связей типа $A—H_2O$ и $H_2O—H_2O$. Начиная с состава $Ca(NO_3)_2 \cdot 15H_2O$ — это пограничный состав со стороны разбавленных растворов — дальнейшее увеличение концентрации воды приводит к кристаллизации. Что происходит при увеличении концентрации воды на этом этапе? Скорее всего, должно начаться формирование второй координационной сферы вокруг иона кальция и, следовательно, возникновение более слабой связи $K—2H_2O—A$. В этой связи причиной кристаллизации, по-видимому, является процесс уменьшения доли сильной связи $K—H_2O–A$ и рост доли более слабой связи $K—2H_2O—A$, который начинается с состава $Ca(NO_3)_2 \cdot 15H_2O$.

Таким образом, только одно экспериментальное исследование границ области стеклообразования (наиболее надежно для бинарных водных систем) в сочетании с информацией о характере взаимодействия компонентов в системе (вид диаграммы состояния) и литературными

данными о строении кристаллогидратов (если они образуются в системе и исследованы методом РСА) позволяет сделать предположение о строении водных растворов, входящих в состав области стеклообразования. Следовательно, появляется «экспресс» возможность делать предположение о строении образцов, входящих по составу в область стеклообразования данной системы.



Для упрощения схемы значок X обозначает вторую нитратогруппу при октаэдре нитрата кальция, • — молекула H_2O.

Тройные нитратные системы

Благодаря высокой взаимной растворимости растворы на основе нитратных солей представляют особый интерес с точки зрения поиска закономерностей структурообразования в тройных системах [41].

Представлялось интересным исследовать сходство и различие в стеклообразующей способности растворов в тройных системах $M^{+2}(NO_3)_2$ — $M^{+I}NO_3$ — H_2O, где M^{+2} — Mg, Ca, а M^{+I} — Li, Na, K, Rb, Cs.

Выбор бинарных систем $Mg(NO_3)_2$ — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — H_2O, в которые вводятся нитраты одновалентных металлов I группы, обусловлен существенным отличием в стеклообразующей способности этих систем. В системе с магнием — две области стеклообразования, а в системе с кальцием — одна. Существенны также различия в силе взаимодействия ионов кальция и магния с водой. Поляризующая способность у иона кальция значительно ниже, чем у иона магния [42]. Магний относится к группе катионов, которые в водных растворах образуют довольно прочную связь M—H_2O с молекулами воды второго гидратного слоя [22]. Кроме того, согласно данным работы [43], время переориентации для связанной воды в первой координационной сфере иона Mg^{2+} равна $4{,}2 \cdot 10^{11}$ c^{-1}, в то время как для Ca^{2+} — $2{,}8 \cdot 10^{11}$ c^{-1}, что свидетельствует о более длительном пребывании молекул воды в первой координационной сфере иона магния, чем иона кальция и, как следствие, о более прочной связи молекул воды с катионом иона магния. Это находит отражение в стеклообразующей способности растворов сравниваемых систем. Действительно, экспериментально установлено, что область стеклообразования в системе $Ca(NO_3)_2$ — H_2O ограничивается составом $Ca(NO_3)_2 \cdot 15H_2O$, в то время как в системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O пограничным составом области стеклообразования со стороны разбавленных растворов является состав $Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$.

Методом замораживания водных растворов в жидком азоте были впервые установлены границы областей стеклообразования в тройных системах $M^{+2}(NO_3)_2$ — $M^{+1}NO_3$ — H_2O, где M^{+2} — Mg, Ca, а M^{+1} — Li, Na, K, Rb, Cs [16]. Результаты представлены на рис. 6–10.

На основании литературных данных о характере взаимодействия компонентов в тройных водных [44], бинарных водных [20] и бинарных безводных нитратных системах [45], информации о строении кристаллогидратов солей, образующихся в этих системах, а также наших экспериментальных данных о положении границ областей стеклообразования в этих системах (рис. 6–10) делаются предположения о структурных группировках, ответственных за процесс стеклообразования с учетом полимерной природы стекол.

Согласно данным по растворимости, все системы относятся к простому эвтектическому типу [44], за исключением системы KNO_3 — $Ca(NO_3)_2$ — H_2O, в которой образуются два соединения состава: $KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $KNO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ [44] и системы $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O, которая весьма необычна [46, 47, 48].

Выяснилось, что изотерма растворимости в системе $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O состоит из трех ветвей кристаллизации: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ и $LiNO_3$. Совместных соединений между ними не обнаружено, сама же система характеризуется широкой областью всаливания обеих солей, что по мнению авторов [46], указывает на структурную несовместимость сиботактических групп на основе нитратов лития и кальция, т. е. на реализацию в концентрированных растворах структурной микрогетерогенности.

Для построения схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования трехкомпонентных систем, предлагается через середину области стеклообразования проводить прямую, пересекающую эту область от середины бинарной водной системы $M^{+2}(NO_3)_2$ — H_2O до середины бинарной безводной $M^{+2}(NO_3)_2$ — $M^{+1}NO_3$ и по ней брать составы через равные интервалы — 0,5 молекулы H_2O. Такой подход можно обосновать тем, что в середине области стеклообразования составы максимально стабильны к кристаллизации. Как уже отмечалось ранее, КЧ магния и кальция в водных растворах их нитратов равны шести. Известно, что КЧ кальция в безводном нитрате кальция тоже равно шести [34]. Поскольку стеклообразующие составы первой области стеклообразования (отвечающей разбавленным растворам) в системе с нитратом магния крайне неустойчивы, построение схем возможных структурных перегруппировок провели для образцов только второй, более концентрированной области стеклообразования.

4. Системы $Mg(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O

На рис. 6 (а, б) представлены области стеклообразования в системах соответственно: $Mg(NO_3)_3$ — $LiNO_3$ — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O. Из рисунков следует, что в обеих системах области стеклообразования прилегают к сторонам треугольника, отвечающим бинарным системам $Mg(NO_3)_2$ — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — H_2O, но область стеклообразования в системе с нитратом кальция обширнее, чем в системе с нитратом магнием. Это кажется неожиданным, так как энергия связи катион—вода для иона магния выше, чем для иона кальция [42, 43], и было бы логичным ожидать большую по площади область стеклообразования в системе с нитратом магния. Однако это экспериментальный факт, объяснить

который, по-видимому, можно особенностью взаимодействия компонентов в системе $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O.

На основании вида изотерм растворимости в системе $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O и характера изменения физико-химических свойств (вязкости и скорости протонной релаксации) [46–48] делается вывод о микрогетерогенности в концентрированных растворах этой системы, что является следствием структурной несовместимости сиботактических групп на основе нитратов лития и кальция. Иными словами, возникают не резко очерченные области разных структур непрерывным образом переходящими одна в другую, т. е присутствует многообразие различных структур, что является препятствием к кристаллизации, и тем самым способствует стеклообразованию в широкой области концентраций. Таким образом, особенность взаимодействия компонентов в системе $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O (довольно редкая, приводящая к микрогетерогенности) по сравнению с эвтоническим взаимодействием компонентов в системе $Mg(NO_3)_3$ — $LiNO_3$ — H_2O преобладает над различием в силе взаимодействия Me—OH_2, которая на стороне иона магния и, по-видимому, может служить объяснением большей области стеклообразования в системе $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O по сравнению с областью стеклообразования в системе $Mg(NO_3)_3$ — $LiNO_3$ — H_2O.

Область стеклообразования в системе $Mg(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O очень мала, максимально она простирается вглубь треугольника на

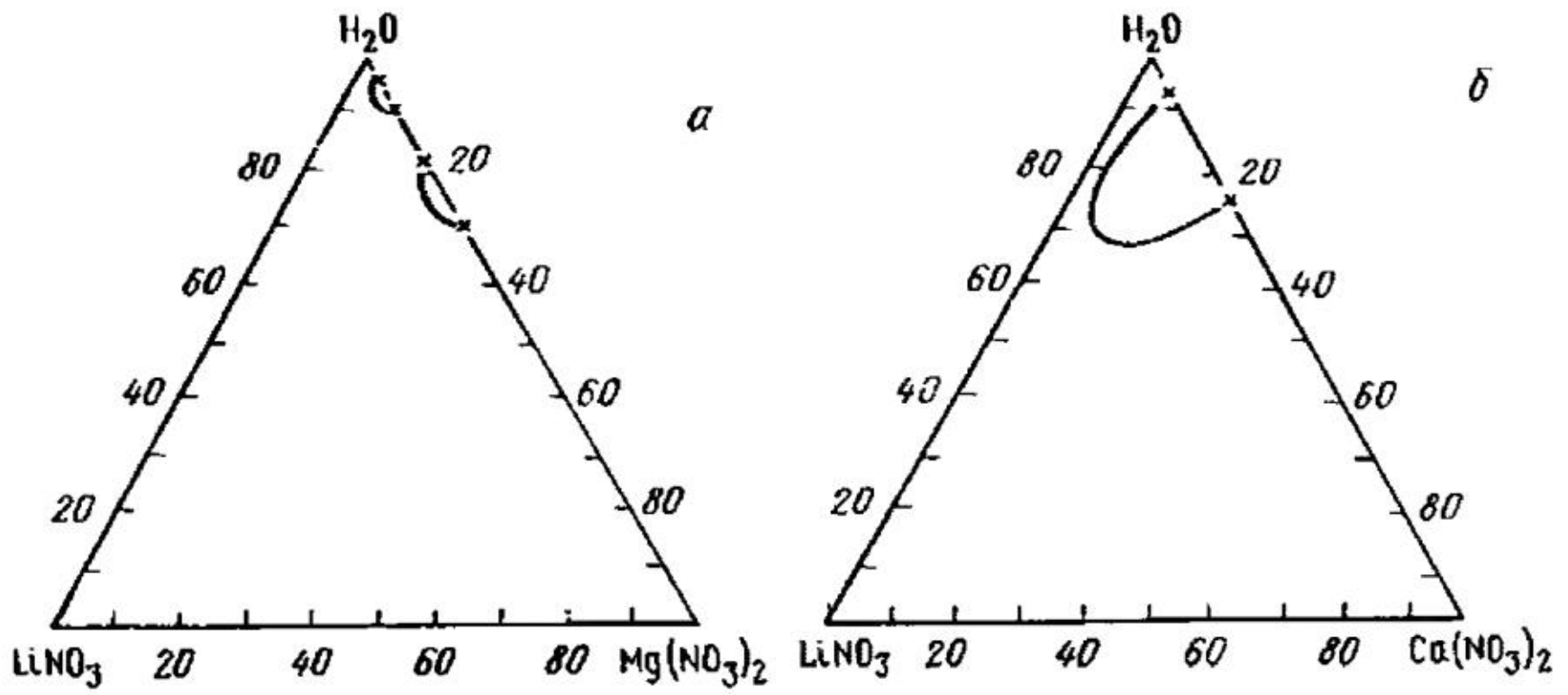


Рис. 6. Области стеклообразования в системах:
$Mg(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O (а); $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O (б)

5 мол. % $LiNO_3$, что соответствует составу $Mg(NO_3)_2 \cdot 0{,}2LiNO_3 \cdot 3H_2O$. По всей видимости область стеклообразования в данной тройной системе образуется на базе, соответствующей области в бинарной системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O, и в стеклообразующих растворах возможна лишь «примесь» нитрата лития в количествах, по-видимому, не влияющих на систему связей, обеспечивающих полимеризацию. Введение в систему больших количеств нитрата лития приводит к кристаллизации. Исходя из того, что КЧ иона магния равно шести, а иона лития равно четырем [34], можно, по-видимому, предположить, что полимеризация в области стеклообразования системы $Mg(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O обусловлена октаэдрами магния и тетраэдрами лития, соединенными между собой водородными связями.

В системе $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O возможно, что полимеризация внутри области стеклообразования системы $Ca(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ — H_2O есть результат сочетания октаэдров кальция и тетраэдров лития посредством водородной связи, действующей между ними.

5. Системы $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O

Области стеклообразования в системах $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O даны на рис. 7 (а–б), из которых видно, что области стеклообразования в этих системах существенно различаются как по форме, так и по протяженности границ.

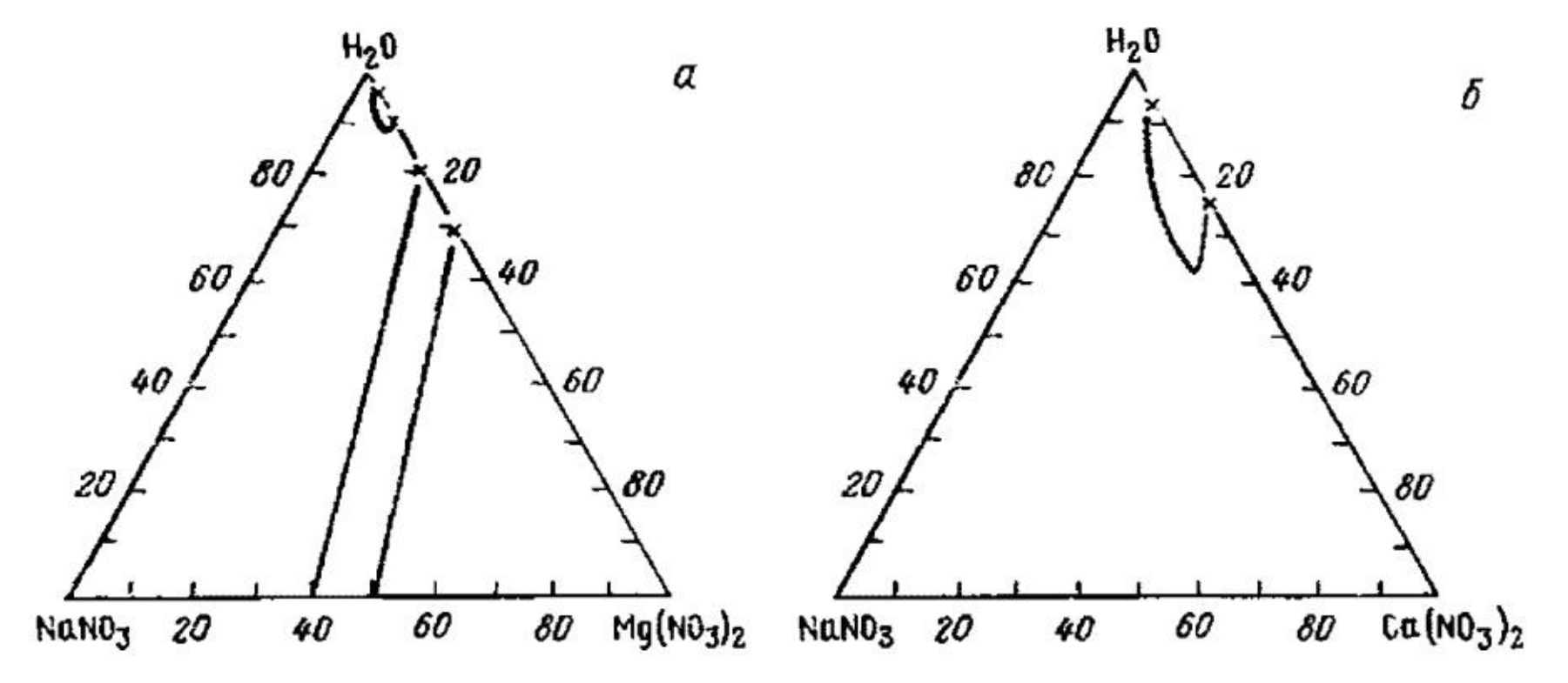
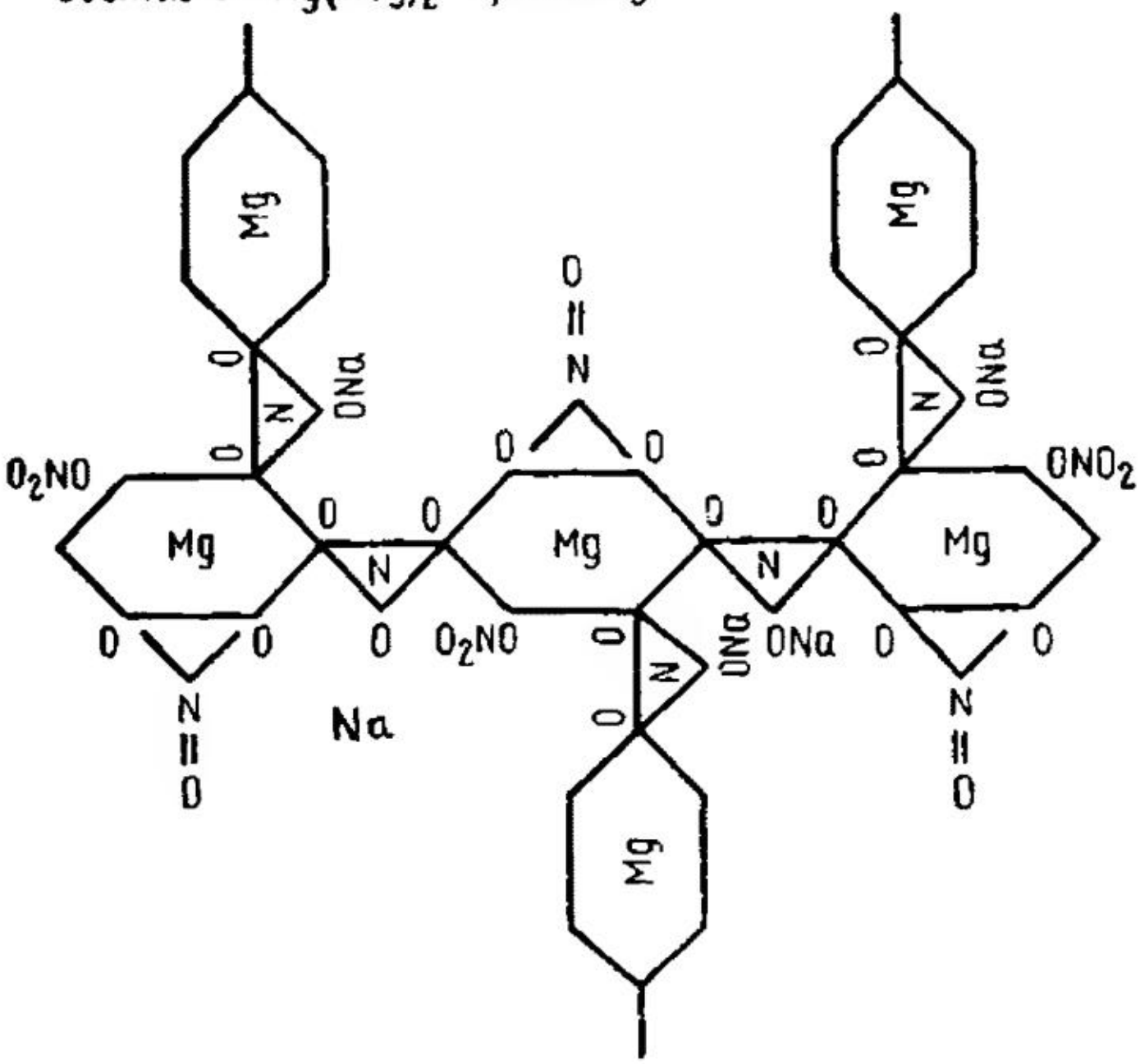


Рис. 7. Область стеклообразования в системах: $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O (а); $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O (б)

Из рис. 7а следует, что в системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O область стеклообразования простирается непрерывно от бинарной водной системы $Mg(NO_3)_2$ — H_2O до бинарной безводной $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$. Непрерывность области стеклообразования — это непрерывность перехода от стеклообразующих водных растворов нитрата магния через стеклообразующие водно-нитратные растворы, расплавы и стекла системы $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O к безводным стеклам системы из нитратов магния и натрия. Таким образом, в границах области стеклообразования осуществляется непрерывный переход от строения стеклообразующих составов на основе водородных связей к строению безводных стекол, построенных на основе ковалентных связей, без разрушения полимерной цепи. Границы области стеклообразования в безводной нитратной системе, согласно [45], находятся в пределах от 40 до 50 мол. % $Mg(NO_3)_2$ (соответственно от $Mg(NO_3)_2 \cdot 1{,}5H_2O$ до $Mg(NO_3)_2 \cdot NaNO_3$). Характер взаимодействия между компонентами в равновесных условиях — эвтектический. Построение схемы возможных структурных перегруппировок в области стеклообразования системы $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O проведено по прямой от состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ до состава $Mg(NO_3)_2 \cdot 1{,}5H_2O$ вдоль области стеклообразования с интервалами через 0,5–1 молекул H_2O.

Состав 6 : $Mg(NO_3)_2 \cdot 1{,}5\ NaNO_3$


Mg
Mg
Mg
Mg
Mg
Mg
O
N
ONa
O
N
ONa
O
N
ONa
ONa
O
N
O
N
O
N

В ходе дегидратации, по-видимому, происходит замена уходящих молекул воды от октаэдра магния (при этом октаэдрическое окружение магния сохраняется [13]) на нитратогруппы, поставщиком которых является нитрат натрия. Поскольку речь идет о схематическом изображении процесса присоединения нитратогруппы, положение иона натрия в схеме не учитывается. Для состава 1 в межмолекулярном взаимодействии октаэдров участвуют только водородные связи: $H_2O \cdots H_2O$, $H_2O \cdots ONO_2$ (этот состав — стеклообразующий раствор). Для составов 2 и 3 имеет место наличие и водородных связей (H_2O— H_2O, H_2O— ONO_2), и мостиковой (ковалентной) связи через нитратогруппу (стеклообразующие расплавы). Состав 4 — водосодержащее стекло (27–17 мол. % H_2O), а составы 5, 6 — безводные стекла, которые в отличие от стекол, содержащих воду, во-первых, гигроскопичны, а во-вторых, при охлаждении моментально растрескиваются, что по-видимому, говорит о сильном внутреннем напряжении. Есть основание предположить, что присутствие воды в нитратных стеклах устраняет внутреннее напряжение и уменьшает гигроскопичность.

На рис. 7б представлена область стеклообразования в системе $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O, которая прилегает к стороне треугольника, отвечающей бинарной стеклообразующей системе $Ca(NO_3)_2$ — H_2O. В любой точке области стеклообразования соотношение между компонентами таково, что октаэдрическое окружение иона кальция обеспечивается его собственными нитратогруппами (или моно-, или бидентантно связанными с ионом кальция) и молекулами воды, количество которых не менее двух. Таким образом, стеклообразование в данной системе обусловлено водородными связями разного типа, действующими как внутри октаэдров кальция, так и между ними. Столь существенное различие в стеклообразующей способности систем $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O связано, по-видимому, с тем, что поляризующая способность кальция значительно ниже, чем магния [42]. Этим и можно, вероятно, объяснить непрерывность области стеклообразования в системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O и ограниченность ее в системе $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O.

6. Системы $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O

На рис. 8 (а, б) представлены области стеклообразования в системах $Mg(NO_3)_2$ —KNO_3 — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O. В обеих

системах существуют непрерывные области стеклообразования, простирающиеся от бинарных водных до бинарных безводных систем. Различие в протяженности областей стеклообразования в этих безводных системах, по-видимому, связано с большей поляризующей способностью иона магния.

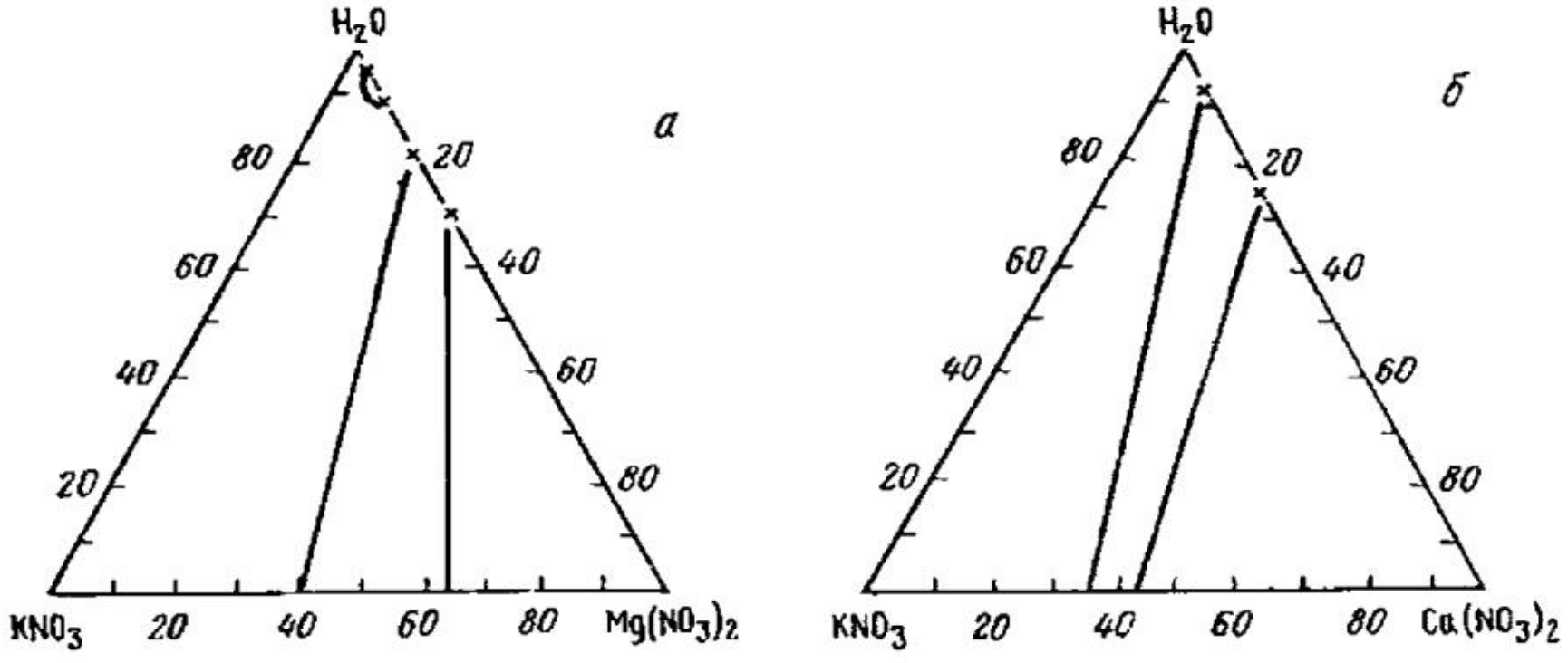
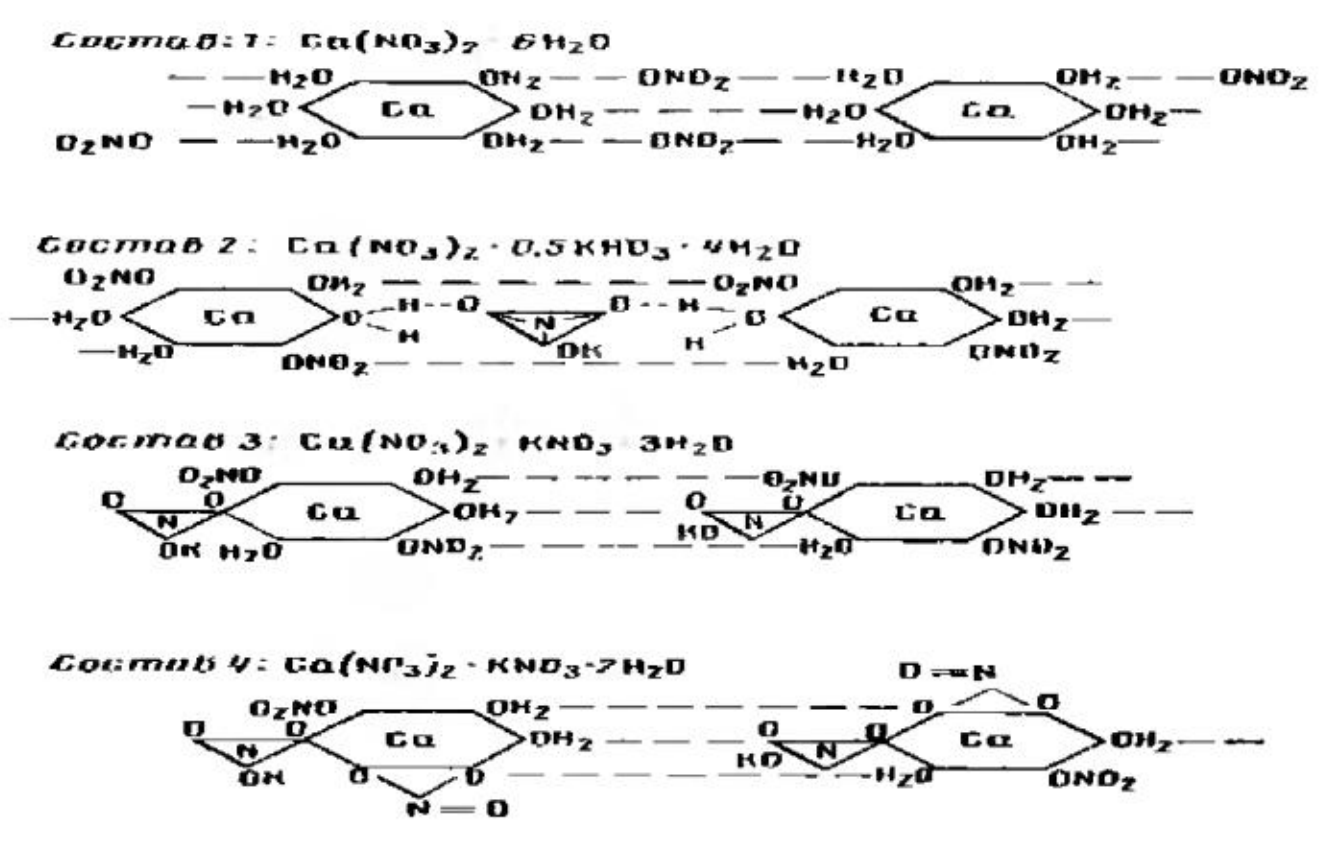


Рис. 8. Область стеклообразования в системах: $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O (а); $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O (б)

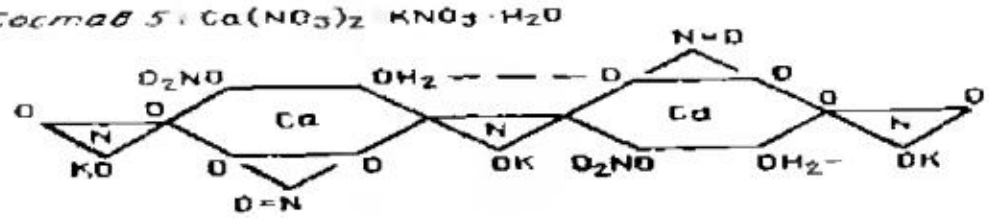
Схему возможных структурных перегруппировок по мере перехода от стеклообразующих водных растворов к безводным стеклам системы $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 в рамках уже предложенных рассуждений можно представить следующим образом:

Состав 1 — стеклообразующий расплав, составы 2 и 3 — водно-нитратные стекла, состав 4 — безводное стекло, обладающее максимальной стабильностью к кристаллизации. Стекла данной системы, образующиеся на границах области стеклообразования, кристаллизуются при комнатной температуре в течение 5 дней. Все стекла безводной системы, в отличие от водосодержащих, гигроскопичны и при охлаждении растрескиваются.

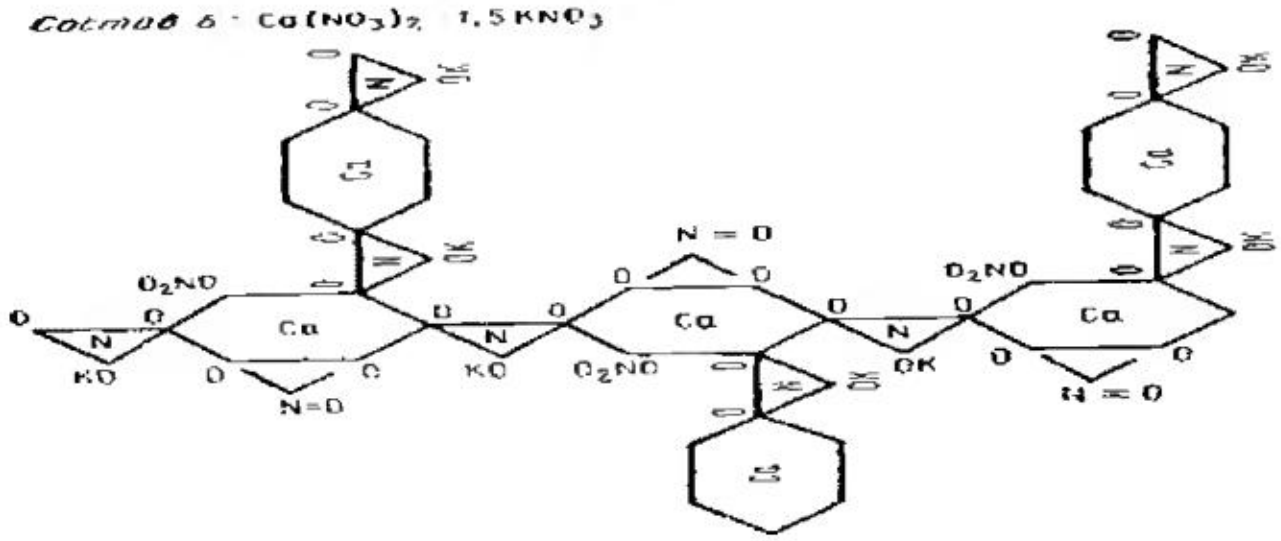
С учетом всех сделанных ранее допущений, оговорок и рассуждений приводится схема возможных структурных перегруппировок в области стеклообразования системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O (рис. 8б).



Соединение 5 : $Ca(NO_3)_2 \cdot KNO_3 \cdot H_2O$



Соединение 6 : $Ca(NO_3)_2 \cdot 1{,}5\,KNO_3$



Составы 1–4 — это стеклообразующие расплавы с разной степенью вязкости (состав 4 — уже формообразующий, но мягкий). Составы 5 и 6 — стекла с характерным раковистым изломом. Состав 5 содержит до 33 мол. % H_2O, состав 6 — безводный. Так же как и в стеклах вышеупомянутых систем, между водосодержащими и безводными стеклами существует различие в свойствах: водосодержащие стекла негигроскопичны и не растрескиваются при охлаждении, чего нельзя сказать о безводных стеклах системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3.

7. Системы $Mg(NO_3)_2$ — $RbNO_3$ — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — $RbNO_3$ — H_2O

Близость значений ионных радиусов калия и рубидия определяет схожесть свойств их соединений. И действительно, положение границ областей стеклообразования в системах $Mg(NO_3)_2$ — $RbNO_3$ — H_2O (рис. 9а) и $Ca(NO_3)_2$ — $RbNO_3$ — H_2O (рис. 9б) аналогично тому, которое имеется в системах $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O и $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O. На этом основании представляется возможным не рассматривать схему структурных перегруппировок, которые могли бы иметь место в данных системах из-за их аналогии с системами, приведенными на рис. 8 (а, б).

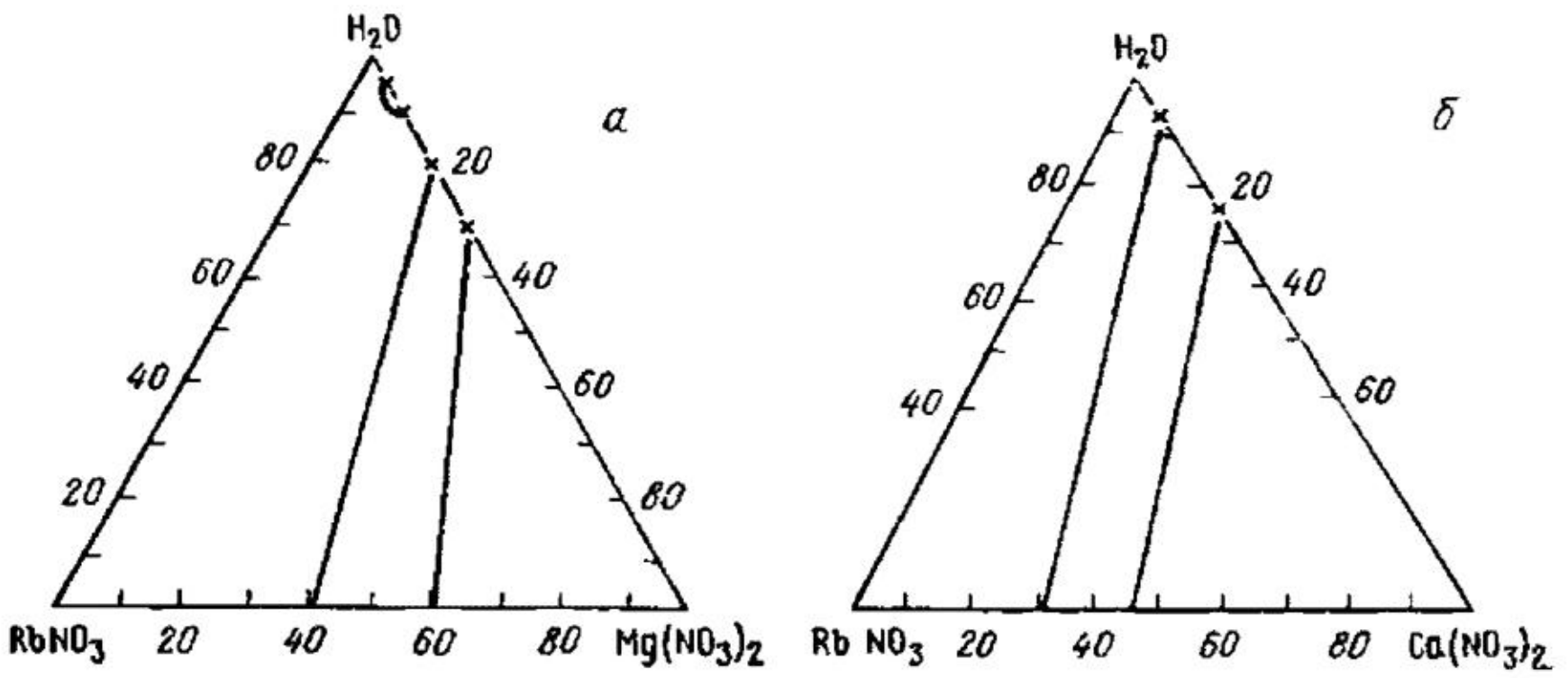


Рис. 9. Стеклообразование в системах: $Mg(NO_3)_2$ — $RbNO_3$ — H_2O; б — $Ca(NO_3)_2$ — $RbNO_3$ — H_2O

8. Системы $Mg(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O

В системе $Mg(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O (рис. 10а) область стеклообразования непрерывно простирается от бинарной водной до бинарной безводной системы. Область стеклообразования в системе $Mg(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O по сравнению с системами $Mg(NO_3)_2$ — $Na(K, Rb)NO_3$ — H_2O значительно сдвинута в направлении больших концентраций нитрата магния (в бинарной безводной системе). Это затрудняет переход от состава к составу при движении по прямой, проходящей через середину области стеклообразования, т. к. происходит увеличение концентрации нитрата цезия лишь на 0,1 молекулы. Построение же схемы возможно лишь при разнице между ее составляющими минимум 0,5 молекулы. Так что незначительные изменения количеств нитрата цезия и воды (в молекулах) из расчета на одну молекулу нитрата магния сокращают число составов, рассматриваемых в схеме возможных структурных перегруппировок области стеклообразования системы $Mg(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O.

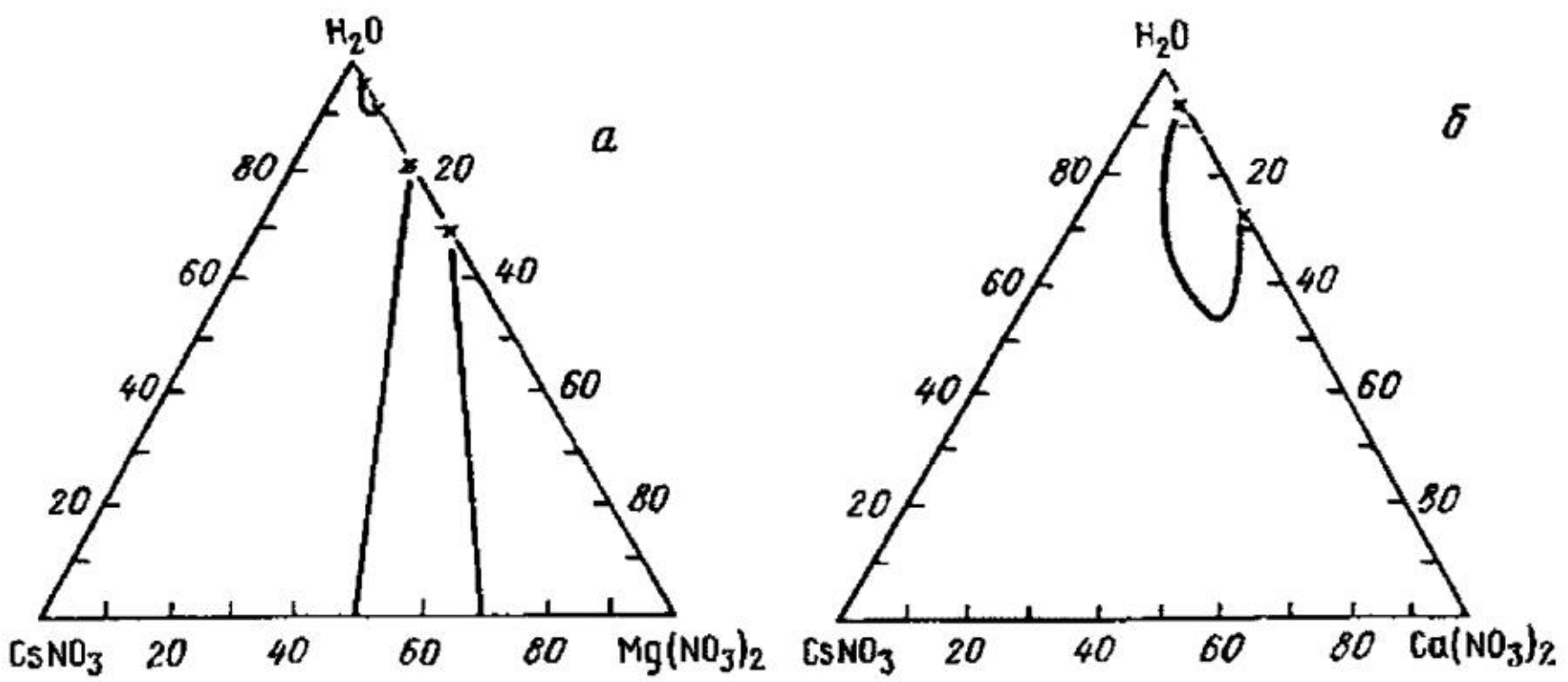
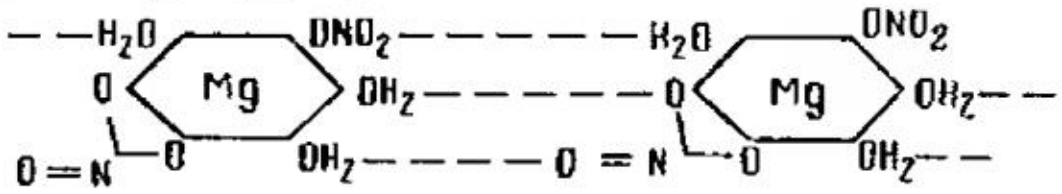
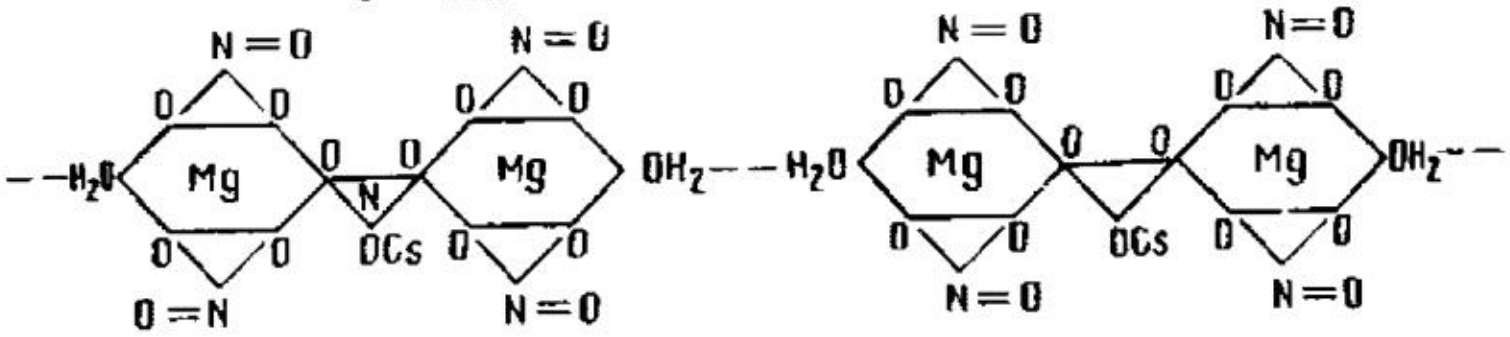


Рис. 10. Область стеклообразования в системах:
а — $Mg(NO_3)_2$ — $CsNO_3 \cdot H_2O$; б — $Ca(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$ — H_2O

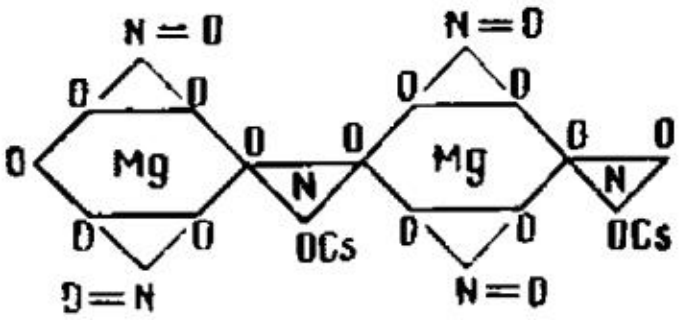
Состав 1: $Mg(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$



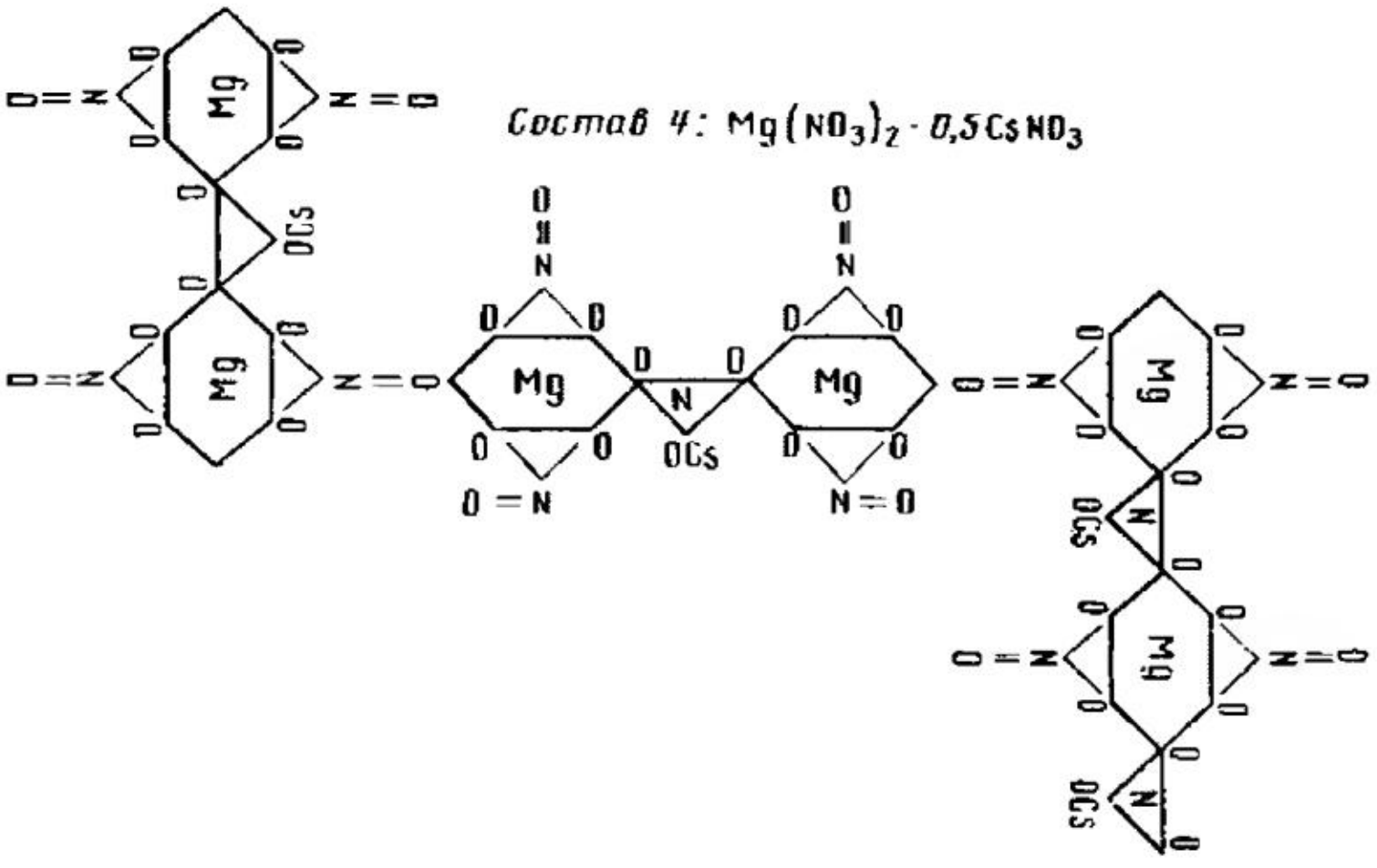
Состав 2: $Mg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5CsNO_3 \cdot 2H_2O$



Состав 3: $Mg(NO_3)_2 \cdot CsNO_3$



Состав 4: $Mg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5CsNO_3$



Состав 1 — стеклообразующий расплав. Межмолекулярное взаимодействие между октаэдрами осуществляется за счет водородных связей $H_2O—ONO_2$. Состав 2 — водосодержащие стекло, строение которого можно представить в виде полимерной цепочки, построенной из димеров, соединенных между собой нитратогруппой от нитрата цезия; межмолекулярное взаимодействие осуществляется посредством водородной связи. Составы 3, 4 — безводные стекла, соответствующие по составу границам области стеклообразования в системе $Mg(NO_3)_2$ — $CsNO_3$. Середина области стеклообразования соответствует составу $Mg(NO_3)_2 \cdot 0{,}7CsNO_3$ и потому не может изображаться схемой. Все выше сказанное о различии в свойствах водосодержащих и безводных стекол для других систем характерно и для этой системы. Стекло состава 3 — полимерное образование из октаэдров нитрата магния через мостиковую связь, осуществляемую нитратогруппами нитрата цезия. Строение стекла состава 4, по-видимому, можно представить в виде пространственно разветвленного полимера, состоящего из димеров (два октаэдра магния соединены мостиковой связью через нитратогруппу). Однако при этом в октаэдре магния остается ненасыщенной одна связь, которую может быть можно компенсировать атомом кислорода нитратогруппы, принадлежащей другому димеру. Это представляется возможным, и вот почему. Из-за недостатка лигандов для октаэдрического окружения иона магния нитратогруппы магния, вероятно, бидентантно связаны с ионом магния и, следовательно, сильно поляризованы, а потому осуществление через них связи с другим октаэдром кажется правдоподобным. Здесь еще раз хочется подчеркнуть, что это лишь схема, которая, безусловно, требует экспериментального подтверждения.

На рис. 10б изображена область стеклообразования в системе $Ca(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O, которая удивительным образом по форме и размерам напоминает область стеклообразования в системе $Ca(NO_3)_2$ — $NaNO_3$— H_2O (рис. 7б). Так же как в системе с нитратом натрия, в рассматриваемой системе область стеклообразования прилегает к стеклообразующей бинарной системе, и в любой точке этой области соотношение между компонентами таково, что октаэдрическое окружение кальция обеспечивается его собственными нитратогруппами и молекулами воды, количество которых не меньше двух. Но если ограниченность области стеклообразования в системе с нитратом натрия можно объяснить конкуренцией за нитратогруппу между ионами кальция

и натрия, который прочно удерживает свою нитратогруппу, препятствуя тем самым образованию непрерывной области стеклообразования, то для системы $Ca(NO_3)_2$ — $CsNO_3$ — H_2O такое объяснение не подходит. И вот почему: в ряду Li → Cs связь $Cs—ONO_2^-$ самая слабая и присоединение нитратогруппы от нитрата цезия для иона кальция не должно составлять труда. Следовательно, причина в другом. Скорее всего, она опять же в меньшей поляризующей способности иона кальция по сравнению с ионом магния. По-видимому, силы связей, обеспечивающие полимеризацию в системах с нитратом кальция, оказываются недостаточными для преодоления разрушающего действия большого по размеру иона цезия.

Подводя итоги анализа экспериментальных исследований по определению границ областей стеклообразования в рассматриваемых тройных нитратных системах и сделанных предположений относительно механизма стеклообразования в них, можно сделать следующее заключение:

1. Для данных нитратных стеклообразующих систем характерны следующие стеклообразные состояния: стеклообразующие растворы и расплавы, водосодержащие и безводные стекла. Все безводные стекла — гигроскопичны.
2. Размер и форма области стеклообразования в нитратных системах типа $M^{II}(NO_3)_2$ — $M^{I}NO_3$ — H_2O, где M^{II} — Mg, Ca; M^{I} — Li, Na, K, Rb, Cs, зависят в первую очередь от природы иона двухвалентного металла, а во вторую — от вида катиона одновалентного металла, а также от их взаимного сочетания.
3. Непрерывность области стеклообразования в нитратных системах есть непрерывность перехода от стеклообразующих бинарных водно-нитратных растворов через стеклообразующие тройные водно-нитратные растворы, расплавы и стекла к безводным бинарным стеклам при сохранении полимерной природы. Непрерывность области стеклообразования обуславливается, вероятно, непрерывностью перехода от полимерных образований на основе водородных связей к полимерным структурам на основе ковалентных связей.

Согласно Роусону [2], безводные нитратные стекла являются самостоятельным классом стеклообразующих неорганических систем, природа которых до сих пор не выяснена. Если распространить логику

схем структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования, на безводную часть тройной системы типа $M^{2+}(NO_3)_2$ — M^+NO_3 — H_2O, можно, по-видимому, сделать предположение о строении и безводных стекол в тех случаях, когда в системе есть непрерывная область стеклования, простирающаяся от бинарной водной до бинарной безводной системы. Тогда согласно предлагаемым схемам, строение безводных стеклообразующих составов, возможно, могут определять цепочки, состоящие из октаэдров нитрата двухвалентного металла, соединенных между собой через мостиковую связь, осуществляемую нитратогруппами нитратов одновалентного металла.

В работе [50] методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) исследованы стекла систем $Ca(NO_3)_2$ — K(Na, Rb)NO_3. Было установлено, что ион кальция находится в тетраэдрическом окружении нитратогруппами, но только одна нитратогруппа осуществляет связь между двумя полиэдрами (аналогично и в наших схемах). Согласно данным [50], полиэдрами являются тетраэдры (в наших схемах октаэдры). Объяснить изменение КЧ кальция с 6 (мы исходили из того, что КЧ для $Ca(NO_3)_2$ в кристаллическом состоянии равно 6 [34]) на 4 (по данным работы [50]) можно по аналогии с работой [33], согласно которой некоторые катионы меняют КЧ с переходом из кристаллического состояния в стеклообразное.

Кроме того, сделанное нами предположение о строении безводных нитратных стекол хорошо согласуется с выводами работы [49], в которой рассчитаны энтропии активации вязкости в области температур размягчения для стекол системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3. На основании обнаруженной Немиловым корреляции [30] между величинами энтропии активации вязкости и валентной структурой стекол сделан вывод о том, что в структуре нитратных стекол данной системы преобладают молекулярно-цепочечные комплексы.

Как уже отмечалось выше, наши исследования первоначально были связаны с поиском новых оптических сред, используемых для создания оптических квантовых генераторов и люминофоров. Необходимо было найти матрицу и изучить ее свойства с тем, чтобы затем можно было целенаправленно легировать ее различными светочувствительными добавками. Для этих целей была выбрана система $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O. Стекла получали методом сплавления компонентов. Температура синтеза 190–260 °С. Количество воды в стеклах опреде-

ляли методом объемного титрования с помощью реактива Фишера. Подробности изложены в работе [13].

Методом электропроводности исследованы расплавы переменного состава, в которых количество нитратов магния, натрия и воды меняется в зависимости от температуры синтеза. В табл. 3–6 представлены результаты этих исследований, а также данные ДТА и химического анализа. На рис. 11 приведены кривые зависимости электропроводности от обратной температуры для составов системы $Mg(NO_3)_2$ — H_2O с разным содержанием воды. Анализ кривых на рис. 11 наглядно свидетельствует о том, что с уменьшением количества воды в стеклообразующем расплаве электропроводность падает.

В системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O методом электропроводности изучали расплавы как внутри области стеклообразования, так и за ее пределами. В табл. 4, 5 приведены данные ДТА, химического анализа и электропроводности образцов системы $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O, синтезированных при 200 и 220 °С соответственно. На рис. 12 представлены результаты исследования электропроводности образцов данной системы в виде графиков зависимости $-\lg\chi$ — 1/T. Из анализа

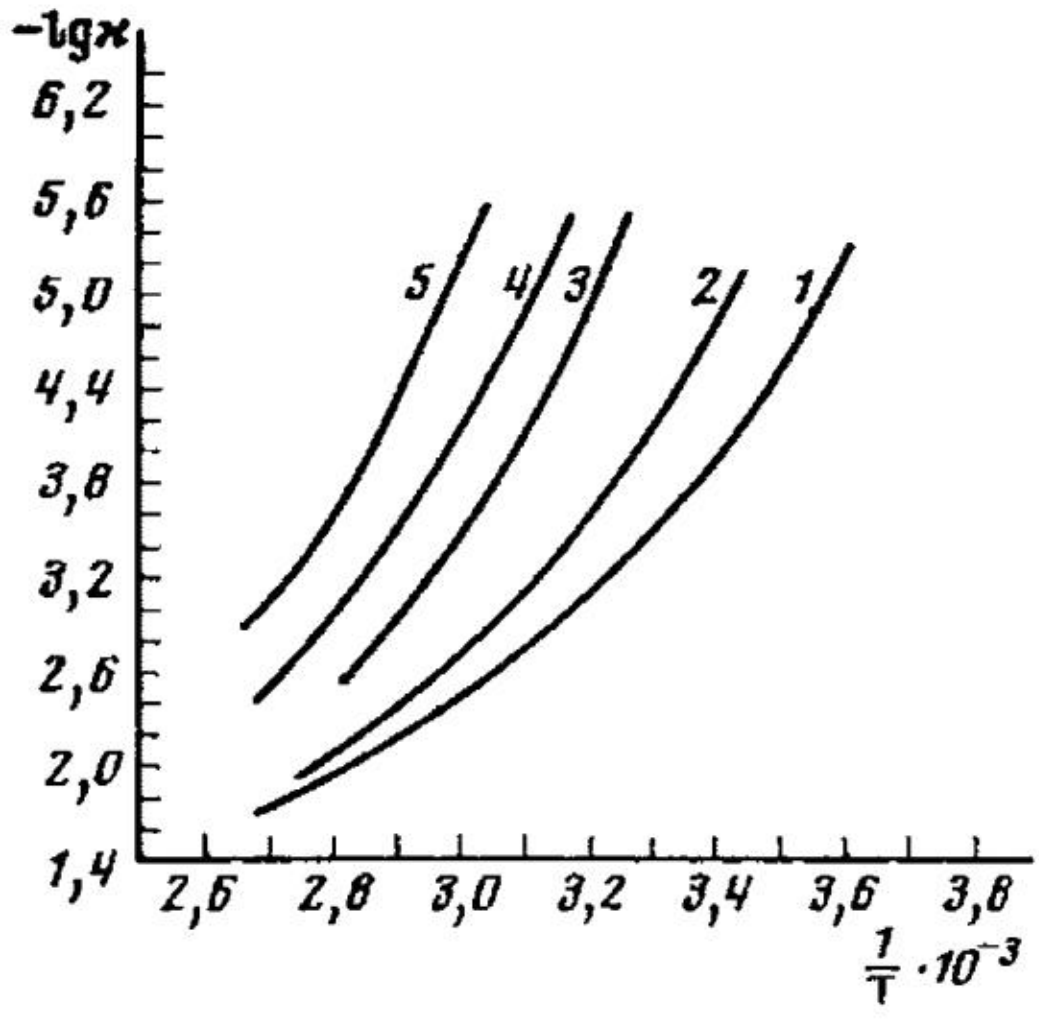


Рис. 11. Зависимость $-\lg\chi$ от 1/T для расплавов: $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — 79,9 мол. % H_2O (1); 71,7 мол. % H_2O (2); 68, 8 мол. % H_2O (3); 65,2 мол. % H_2O (4); 63,2 мол. % H_2O (5)

этих кривых и табл. 4, 5 следует, что, по-видимому, величина электропроводности стеклообразующих расплавов данной системы определяется не концентрацией воды, а, главным образом, соотношением $Mg(NO_3)_2$:H_2O. В системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O максимум электропроводности приходится на стеклообразующий расплав нитрата магния ($T_{синт}$ = 190 °С), содержащий максимальное количество воды.

Температурная зависимость электропроводности расплавов системы $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O, незначительное изменение электропроводности при объемной кристаллизации стеклообразующего расплава [51], а также то обстоятельство, что добавка воды к ионопроводящему расплаву повышает его электропроводность [52], приводят к выводу о ионном характере проводимости стеклообразующих и кристаллизующихся расплавов данной системы.

В табл. 6 приведены данные ДТА, химического анализа и электропроводности для стекол систем M — $R(NO_3)_3$ (где R — ионы Nd^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}).

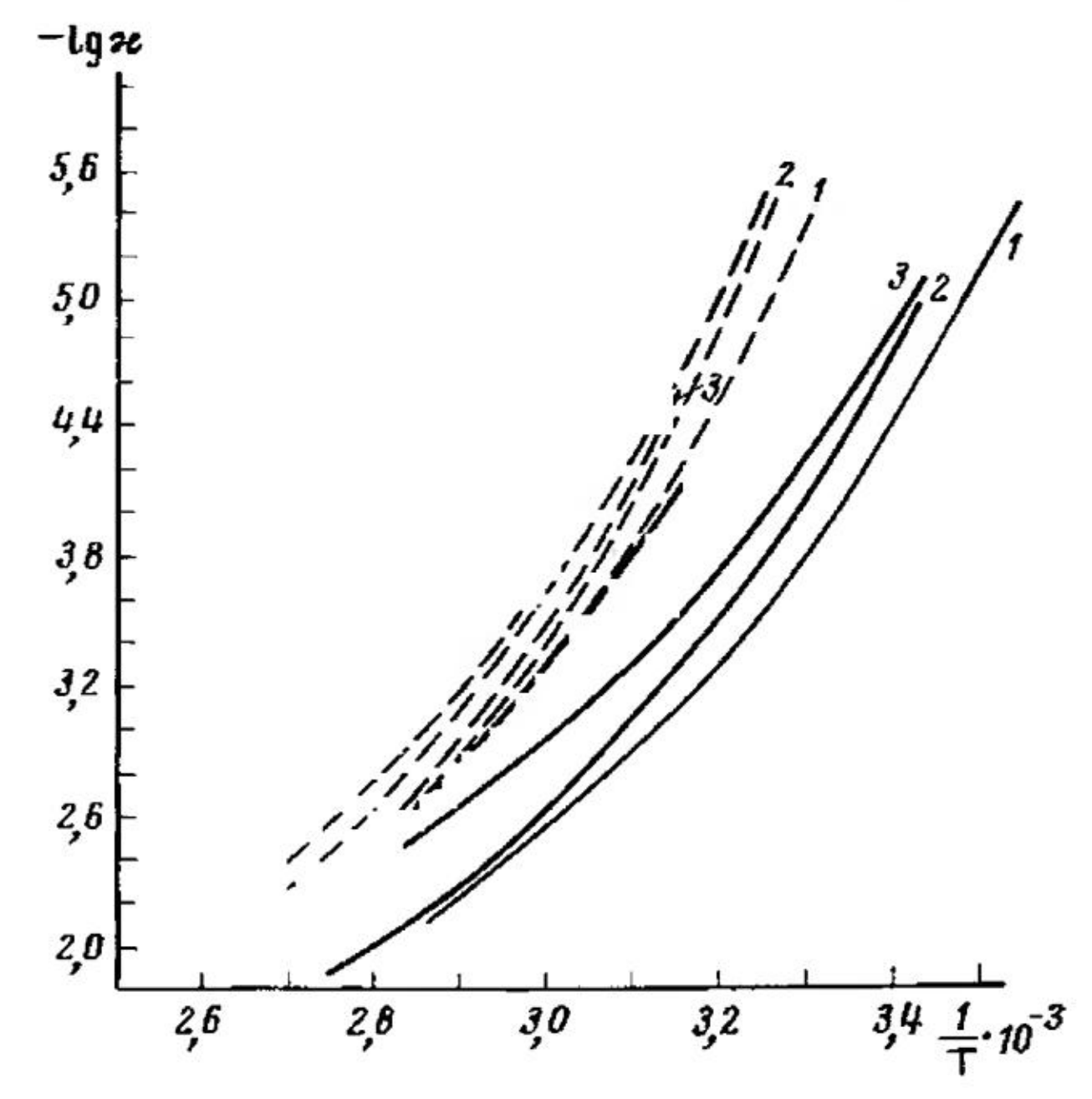


Рис. 12. Зависимость –lg χ от 1/T для расплавов системы $NaNO_3$ — $Mg(NO_3)_2$ — H_2O при $T_{синт}$ = 200 °С (сплошные) и при $T_{синт}$ = 220 °С (пунктир). 1, 2, 3 — составы из соответствующих таблиц 2 и 3

На рис. 13 представлена зависимость $-\lg\chi$ — $1/T$ (10^{-3}) для стеклообразующих расплавов, содержащих нитраты неодима, европия и эрбия. Максимальной электропроводностью обладает расплав с нитратом эрбия, минимальной — с нитратом неодима. Следует отметить, что стекла с нитратом неодима обладают высокой гигроскопичностью, в силу чего точный химический анализ этого стекла невозможен. В табл. 6 представлены данные химического анализа образцов, отвечающих минимальному количеству воды в стекле с нитратом неодима (приблизительно за 30 минут количество воды в таком стекле на воздухе увеличивается с 14 до 23 масс. % H_2O).

Используя тот факт, что для нитратных расплавов отношение величины энергии активации вязкого течения к величине энергии активации электропроводности близко к единице [2], исследование электропроводности и анализ ее активационных параметров, по аналогии с анализом активационных параметров вязкости, позволяет получить

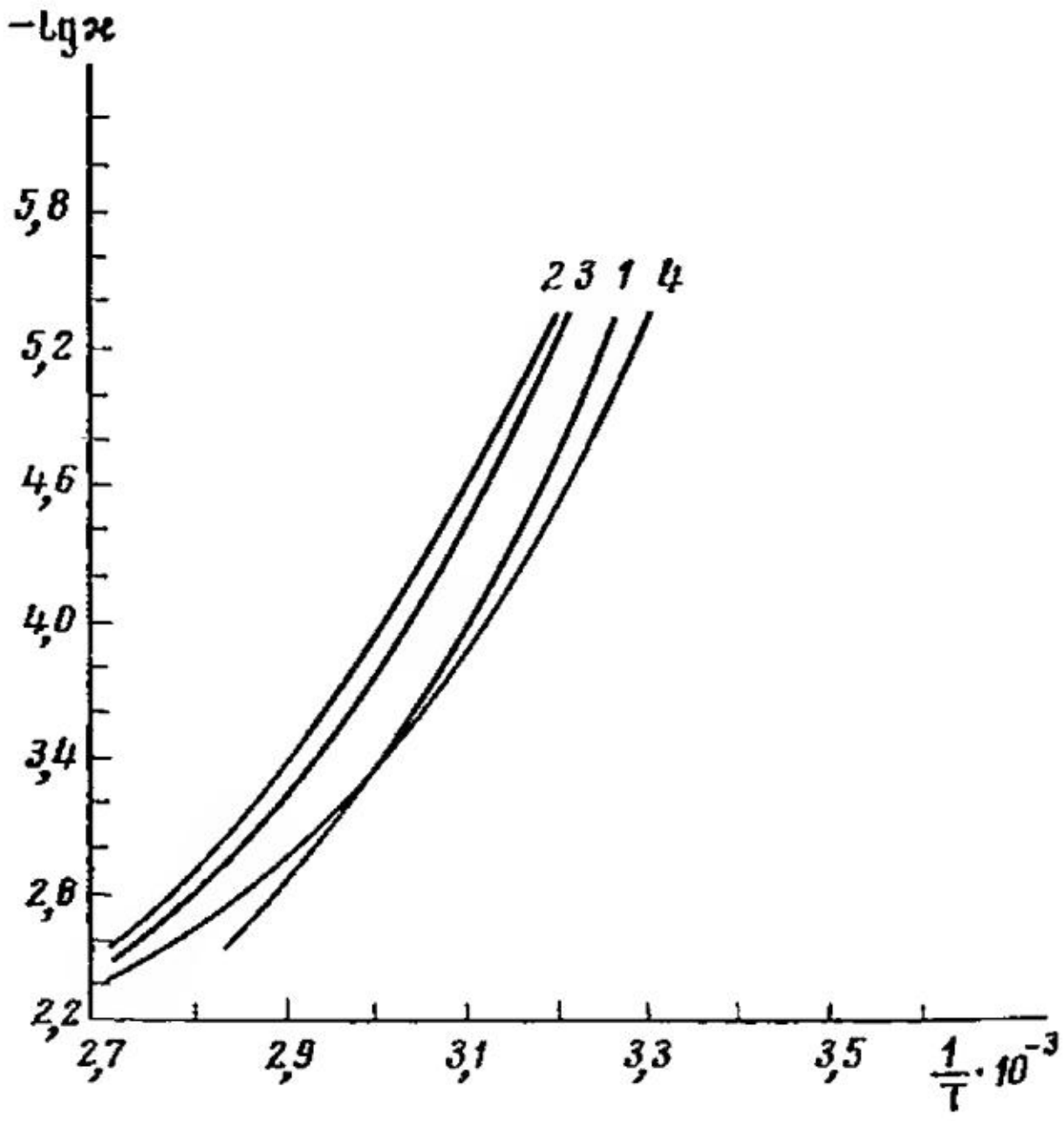


Рис. 13. Зависимость $-\lg_\chi$ от $1/T$ для составов систем M — $R(NO_3)_3$: $Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (1); $Nd(NO_3)_3$ (2); $Eu(NO_3)_3$ (3); $Er(NO_3)_3$ (4)

некоторую информацию о структуре нитратных стекол. Для электропроводности так же, как и для вязкости, может быть применена теория переходного состояния [53–56], согласно которой электропроводность дается с помощью выражений:

$$k = A\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = A\exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right),$$

где ΔG, ΔH и ΔS — свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия активации электропроводности соответственно; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В нашем случае:

$$\Delta E_{ак} = \Delta H + RT.$$

Энергию активации электропроводности оценивали на разных участках кривых зависимости $-\lg\chi$ — $1/T$.

Энтропию активации электропроводности определяли как

$$\Delta S = 4{,}576\frac{k}{T} + \frac{\Delta E}{T} - 49{,}21,$$

ΔS — усредняли по всему изученному температурному интервалу для каждого из исследуемых расплавов.

В табл. 3–6 представлены значения энергии и энтропии активации нитратных расплавов в системах $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O, рассчитанные по данным температурной зависимости электропроводности. Следует отметить, что измерения электропроводности осуществляли в интервале температур, близких к температурам размягчения. Значения величин энтропии активации электропроводности, представленные в табл. 3–6, согласно выводам работы [30], свидетельствуют о том, что в стеклообразующих расплавах данных систем преобладают молекулярно-цепочечные комплексы.

Из табл. 3 видно, что максимально стабильному к кристаллизации расплаву ($T_{синт}$ = 260°C) соответствует максимальное значение ΔS_χ.

Сопоставляя энергетические параметры электропроводности, представленные в табл. 6, можно заметить, что при данном режиме синтеза максимальными значениями ΔE_χ и ΔS_χ обладает стеклообразующий расплав, содержащий нитрат европия. Незначительно отличается по значениям ΔE_χ и ΔS_χ расплав, содержащий нитрат эрбия. При охлаждении оба эти расплава дают более стабильные к кристаллизации стекла, по сравнению с расплавом, включающим в свой состав нитрат неодима.

Таблица 3. Зависимость T_g, $\Delta E\chi$, $\Delta S\chi$ от состава в системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O

Состав стекла, масс.%	Концентрация, мол.%			$t_{синт}$, °C	Отношение $Mg(NO_3)_2:H_2O$	Данные ДТА, °C	Энергия активации ΔE_x, ккал/моль				ΔS_x, э. е.	Примечание
	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	H_2O				80° C]	55° C	40° C	20° C		
$Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	–	20,1	79,9	190	1 : 4	–32	8,2	14,6	18,3	22,9	250	Быстро кристал.
Состав М	8,6	19,8	71,7	200	1 : 3,6	–25	11	19,2	23,8	32,7	320	
Состав М	9,5	21,8	68,8	220	1 : 3,1	–13	22,9	31,1	39,3	–	330	
Состав М	10,6	24,4	65,2	240	1 : 2,7	–2	27,5	35,2	–	–	370	Стабильное стекло
Состав М	11,2	25,8	63,2	260	1 : 2,4	+9	35,2	48	–	–	490	

Таблица 4. Зависимость Tg, $\Delta E\chi$, $\Delta S\chi$ от состава в системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O при $T_{синт}$ = 200 °C

Концентрация, мол.%			$t_{синт}$, °C	Отношение $Mg(NO_3)_2:H_2O$	Данные ДТА, °C	Энергия активации ΔE_x, ккал/моль				ΔS_x, э. е.	Примечание
$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	H_2O				80° C	55° C	40° C	20° C		
4,1	20,9	75,2	200	1 : 3,6		–	12,8	16	28,4	310	Стабильное стекло
8,6	19,8	71,7	200	1 : 3,6	–25	11	19,2	23,8	32,7	320	То же
13,3	17,8	69,1	200	1 : 3,9		12,3	17,8	21,1	25,6	250	Нестабильное стекло
			200			12,4	16,9	22	28,4	230	Расплав прозрачен, при охлажд. кристал.
			200			14,7	17,7	22	28,5	250	То же
			200			12,4	15,1	22	28,7	240	Сразу кристаллизуется

Таблица 5. Зависимость Tg, $\Delta E\chi$, $\Delta S\chi$ от состава в системе $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — H_2O при $T_{синт}$ = 220 °C

Состав стекла, масс.% $NaNO_3$	Концентрация, мол.%			$t_{синт}$, °C	Отношение $Mg(NO_3)_2:H_2O$	Данные ДТА, °C	Энергия активации ΔE_χ, ккал/моль			ΔS_χ, э. е.	Примечание
	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	H_2O				80° C	55° C	40° C		
10	3,8	23,3	72,3	220	1 : 3,1	−15	14,2	20,6	33,2	320	Стабильное стекло
20	9,5	21,8	68,8	220	1 : 3,1	−13	22,9	31,1	39,2	330	То же
30	15,4	20,5	64,3	220	1 : 3,1	−10	16	21,1	23,8	260	Нестабильное стекло
40				220			18,3	23,8	39,8	370	Расплав прозрачен, при охлаждении кристал.
50				220			21,1	27	32,5	370	То же
60				220			22,4	27,9	35,7	370	Сразу кристаллизуется
70				220			26,6	34,2		370	Расплав не прозрачен

Таблица 6. Зависимость Tg, $\Delta E\chi$, $\Delta S\chi$ системах $Mg(NO_3)_2$ — $NaNO_3$ — $R(NO_3)_3$ — H_2O при $T_{синт}$ = 220 °C, где R — ионы Nd^{3+}, Eu^{3+}, Er^{3+}

Состав стекла, масс.%	Концентрация, мол.%				$t_{синт}$, °C	Отношение $Mg(NO_3)_2:H_2O$	Данные ДТА, °C	Энергия активации ΔE_χ, ккал/моль				ΔS_χ, э. е.	Примечание
	$NaNO_3$	$Mg(NO_3)_2$	$R(NO_3)_3$	H_2O				80° C	55° C	40° C	20° C		
0% $Nd(NO_3)_3$	9	20,7	5,7	64,4	220	1 : 3,1	+25	17,4	25,2	31,6	–	330	Стабильное стекло
0% $Eu(NO_3)_3$	9,3	21,3	5,6	63,9	220	1 : 3	+8	16,5	27,5	38	–	490	То же
0% $Er(NO_3)_3$	8,7	20,1	4,8	66,5	220	1 : 3,3	−1	12,3	21,1	30,7	35,7	430	»

По-видимому, имеется связь между устойчивостью нитратного стекла к кристаллизации и его энергетическими параметрами ΔE_χ и ΔS_χ.

Таким образом, исследование электропроводности стекол систем $NaNO_3$ — $Mg(NO_3)_2$ — H_2O и M — $R(NO_3)_3$ в сочетании с химическим анализом и ДТА приводит к выводу об ионном характере электропроводности стеклообразующих расплавов этих систем, а расчет энергетических параметров электропроводности позволяет сделать предположение об их молекулярно-цепочечном строении.

Помимо ионов редкоземельных элементов в матрицу нитратных стекол вводили ион уранила UO_2^{2+}, обладающий интенсивной люминесценцией с характерной структурой спектров и кинетикой затухания, которые существенно зависят как от типа матрицы, так и от механизма межмолекулярного взаимодействия. Подробно результаты изложены в работах [3, 4]. Здесь приведем только выводы. Характер спектра люминесценции уранила в нитратных стеклах достаточно сложен. Изучение времени жизни возбужденного состояния и его интенсивности показало, что они изменяются идентично и достаточно чувствительны к составу матрицы. Отсутствие концентрационного тушения от времени жизни возбужденного состояния UO_2^{2+} показывает, что заметного взаимодействия уранильных комплексов в стекле не происходит. Это является отличительной особенностью нитратных стекол. В нитратной матрице уранил находится в виде не изолированного иона UO_2^{2+}, а достаточно стабильного комплексного иона типа $[UO_2(NO_3)_2]^-$, имеющего островную структуру. Ввиду этого окружение люминесцирующего центра достаточно однородно и димеры не образуются, что проявляется как в отсутствии тушения, так и в резкости полос люминесценции. Малая величина взаимодействия уранильных центров с матрицей в нитратных стеклах способствует интенсивной люминесценции с относительно высоким квантовым выходом ($\eta \sim 0{,}3$–$0{,}6$) и временем жизни возбужденного состояния. На основании полученных данных делается вывод о том, что нитратные стекла имеют ряд особенностей в характере взаимодействия матрицы с люминесцентным центром, что делает их своеобразным и интересным объектом изучения.

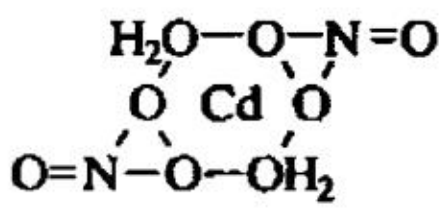
9. Система $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O

Область стеклообразования на диаграмме этой системы простирается непрерывно от стороны треугольника, соответствующей бинарной

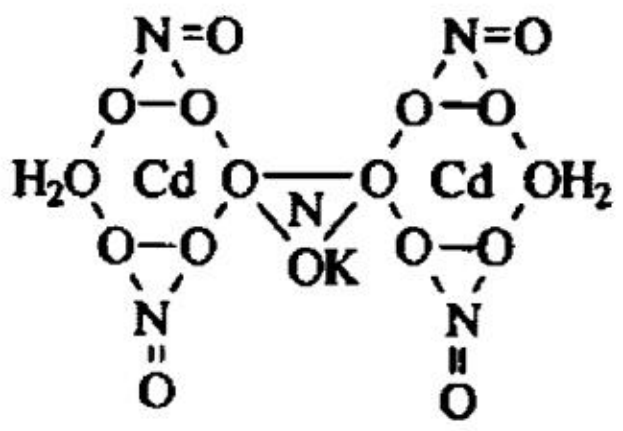
водной $Cd(NO_3)_2$ — H_2O (второй области стеклообразования этой системы) до другой стороны треугольника, отвечающей бинарной безводной системе $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3 (рис. 14).

При описании схемы возможных структурных группировок, происходящих в границах области стеклообразования бинарной системы $Cd(NO_3)_2$ — H_2O, на основании литературных данных о строении кристаллогидратов нитрата кадмия и его водных растворов рассматривались возможные варианты для КЧ иона кадмия. Исходя из предположения о том, что в стеклообразном дигидрате нитрата кадмия КЧ иона кадмия равно шести, основные структурные единицы, определяющие строение составов, входящих в границы области стеклообразования системы $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O, можно представить в виде схемы. Последний состав схемы приходится на область стеклообразования безводной системы $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3.

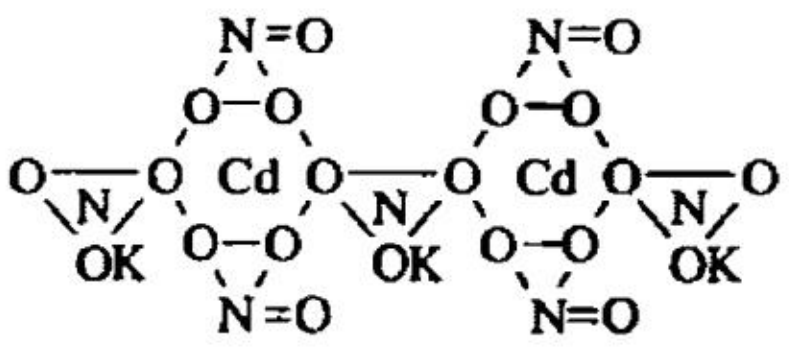
Состав $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$



Состав $Cd(NO_3)_2 \cdot 0.5KNO_3 \cdot H_2O$



Состав $Cd(NO_3)_2 \cdot KNO_3$



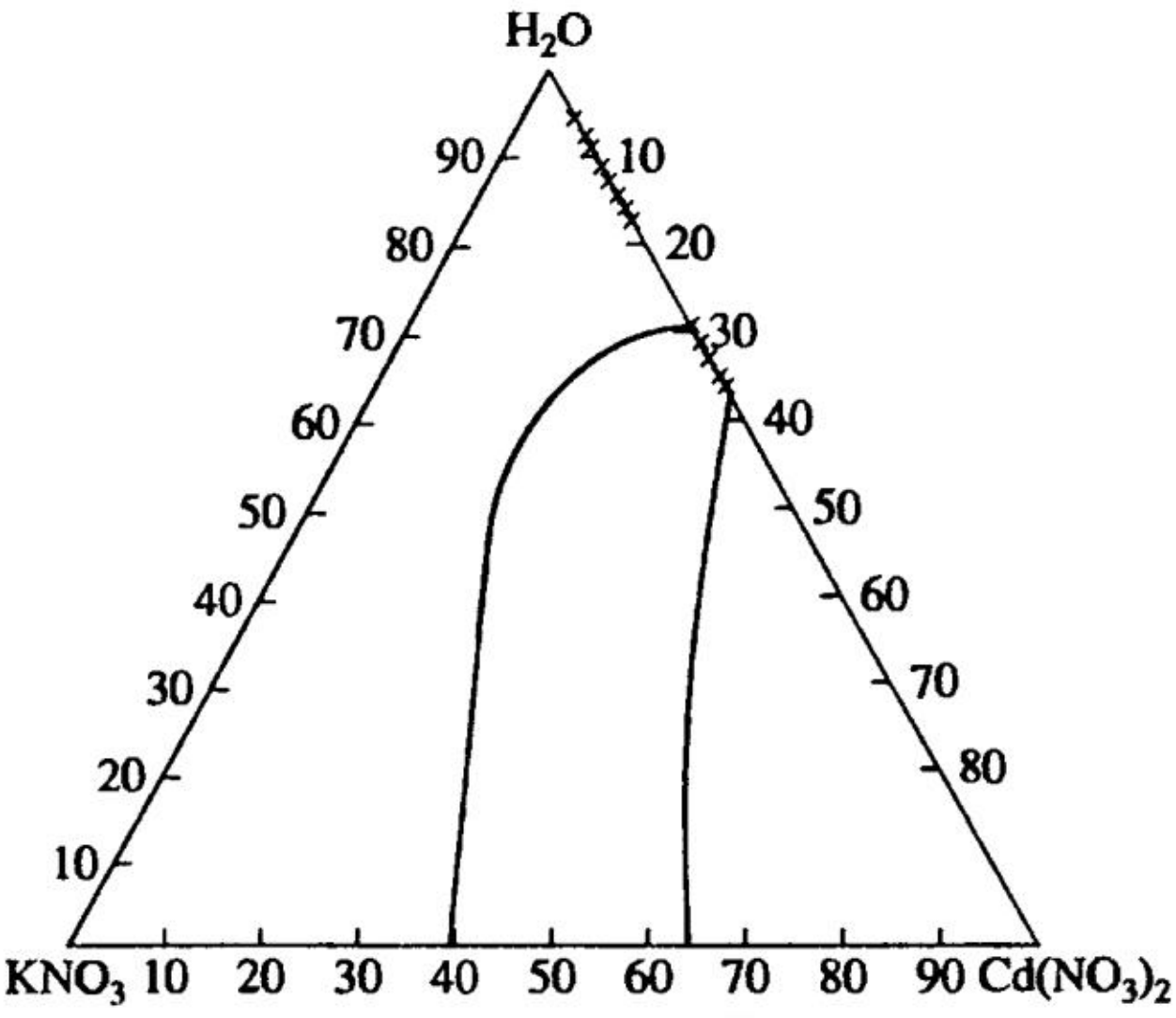


Рис. 14. Область стеклообразования в системе $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O

Интересные наблюдения были сделаны нами относительно гигроскопичности стекол системы $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O. Как правило, гигроскопичность нитратных стекол проявляется следующим образом: собирающаяся на поверхности стекла влага из воздуха приводит к возникновению процесса кристаллизации, который со временем проникает в глубь образца, что в итоге приводит к полной его кристаллизации. Гигроскопичность стекол системы с кадмием иная. В данном случае адсорбированная на поверхности стекла влага представляет собой прозрачную, немного вязкую жидкость (pH = 7), которая не вызывает кристаллизации. Еще одно наблюдение: только стекла системы $Cd(NO_3)_2$ — KNO_3, в отличие от стекол других систем такого типа, при охлаждении не растрескиваются.

И в заключение главы, посвященной нитратным стеклам, несколько слов о возможности использования стеклообразного состояния для исследования метастабильных фазовых равновесий на примере нитратных стекол. Подробно исследования изложены в работе [57].

Обычно для физико-химической характеристики материалов используются данные диаграмм стабильных фазовых равновесий. Однако

диаграммы метастабильных равновесий не менее важны, так как позволяют судить о возможностях формирования метастабильных кристаллических и стеклообразных фаз, т. е. получать информацию о поведении системы в условиях, отличающихся от равновесных. Настоящая работа является первой попыткой использования данных ДТА стеклообразующих составов для получения информации о метастабильных равновесиях. Объекты исследования — системы $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 и $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3, которые входят в состав тройных систем $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O, $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O, имеющих непрерывную область стеклообразования, простирающуюся от бинарной водной до бинарной безводной.

На рис. 15 изображена T-x диаграмма системы $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3. Сплошными линиями представлена ее стабильная, а штриховыми — метастабильная часть. При реализации стабильной диаграммы в системе образуется конгруэнтно плавящееся при 225 °C соединение $2KNO_3 \cdot Mg(NO_3)_2$. Диаграмма, взятая из [58], дополнена линией полиморфного перехода для KNO_3 при 127 °C из [59].

Гипотетическая метастабильная диаграмма отвечает тому случаю, когда не кристаллизуется соединение $2KNO_3 \cdot Mg(NO_3)_2$ и образуется метастабильная эвтектика KNO_3 — $Mg(NO_3)_2$. Экспериментальные данные ДТА для стеклообразующих составов представлены на рис. 15а.

Анализируя результаты термического исследования стекол системы $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3 во взаимосвязи с их диаграммой состояния, можно сделать выводы: 1 — на кривых нагревания стекол, кроме T_g и эффектов, соответствующих солидусу и ликвидусу равновесной диаграммы, присутствуют эффекты, отвечающие солидусу и ликвидусу гипотетической метастабильной диаграммы; 2 — стабильность к кристаллизации стекол с ростом концентрации нитрата магния возрастает до состава 65 мол. % $Mg(NO_3)_2$; 3 — T_g стекол зависит от термообработки. Для составов 40–45 мол. %$Mg(NO_3)_2$ составляет $T_g \approx 40$ °C.

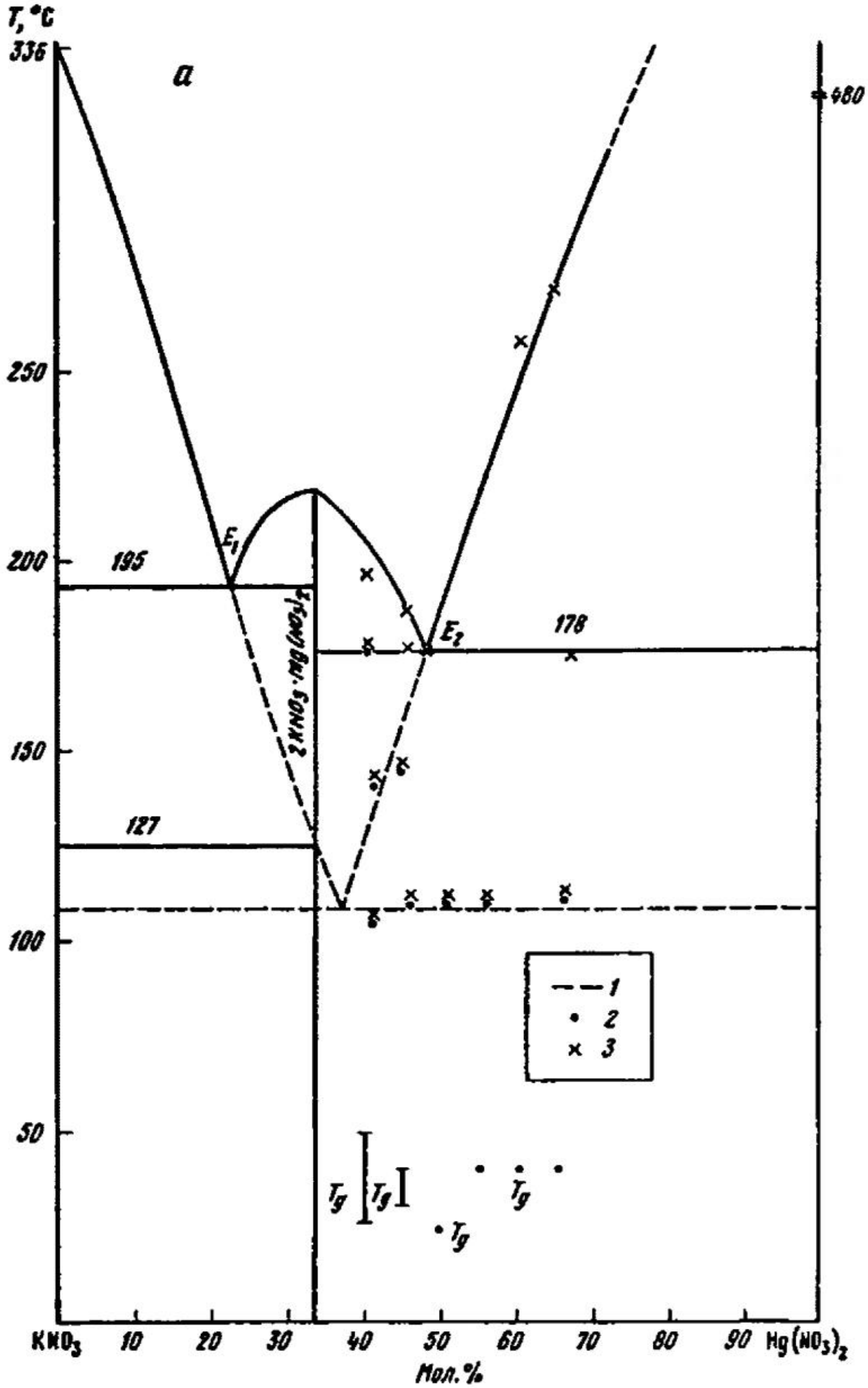
Для системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 T-x диаграмма изображена на рис. 15б. При реализации стабильной диаграммы [60] в системе образуется инконгруэнтно плавящееся соединение $4KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$. От линии солидуса KNO_3 до линии солидуса соединения проходит при 127 °C линия твердофазного перехода α-KNO_3 в β-KNO_3. Из-за наличия полиморфизма в KNO_3 возможны проявления двух метастабильных диаграмм: в одном случае образуется метастабильная эвтектика β-KNO_3 — $Ca(NO_3)_2$ (высокотемпературная эвтектика), а в другом α-KNO_3 — $Ca(NO_3)_2$

(низкотемпературная). Наличие метастабильной β-эвтектики привело к ошибкам при описании экспериментальных результатов в работе [61], где β-эвтектика рассматривалась как линия полиморфного перехода в KNO_3, тогда на диаграмме не может существовать соединение $4KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$, и диаграмма сводится к простому эвтектическому виду. Образование метастабильной α-эвтектики в системе $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 возможно из-за близости температур α-β перехода и стабильной эвтектики, чего не наблюдается в системе $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3.

На кривой нагревания кристаллического образца с включением стеклофазы (25 мол. % $Ca(NO_3)_2$) присутствуют не только эффекты T_g, эвтектики и перитектики стабильной диаграммы, что указывало бы на сосуществование стекла со стабильной кристаллической смесью $4KNO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$ и $Ca(NO_3)_2$, но и эндоэффект плавления метастабильной β-эвтектики. Если бы его предварял экзоэффет кристаллизации, как это наблюдается при 90 °С, когда кристаллизуется и затем плавится α-метастабильная эвтектика, то можно было бы сказать, что β-KNO_3 образуется из расплава. Экзоэффект отсутствует, следовательно, β-KNO_3 присутствует в исходной кристаллической смеси. Соседство стеклообразного, метастабильного и стабильного состояний в смеси, «замороженной» в момент образования стекла, не случайно. Существование промежуточных метастабильных состояний, по-видимому, обязательное условие образования стекол из стабильных расплавов.

Результаты исследования кривых нагревания стекол системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 показывают, что первый вывод, сделанный при анализе данных аналогичных исследований в системе $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3, справедлив и для этой системы. Стабильность к кристаллизации стекол зависит и от состава, и от термообработки, рост содержания нитрата кальция и термообработка повышает стабильность стекла к кристаллизации.

Таким образом, исследование методом ДТА стекол, которые являются глубоко метастабильными фазами, дает, помимо традиционной информации об их термических свойствах, еще и возможность построения метастабильных диаграмм состояния. Более того, термическое исследование стекол (особенно свежеприготовленных образцов, которые как бы помнят историю своего рождения) позволяет понять состояние системы, которое всегда остается как бы за кадром, а по существу отражает первозданную природу взаимодействия компонентов


T, °C
336
a
480
250
200
195
E_1
E_2
178
150
127
100
50
$2KNO_3 \cdot Hg(NO_3)_2$
1
2
3
T_g
T_g
T_g
T_g
KNO_3
10
20
30
40
50
60
70
80
90
$Hg(NO_3)_2$
Мол.%

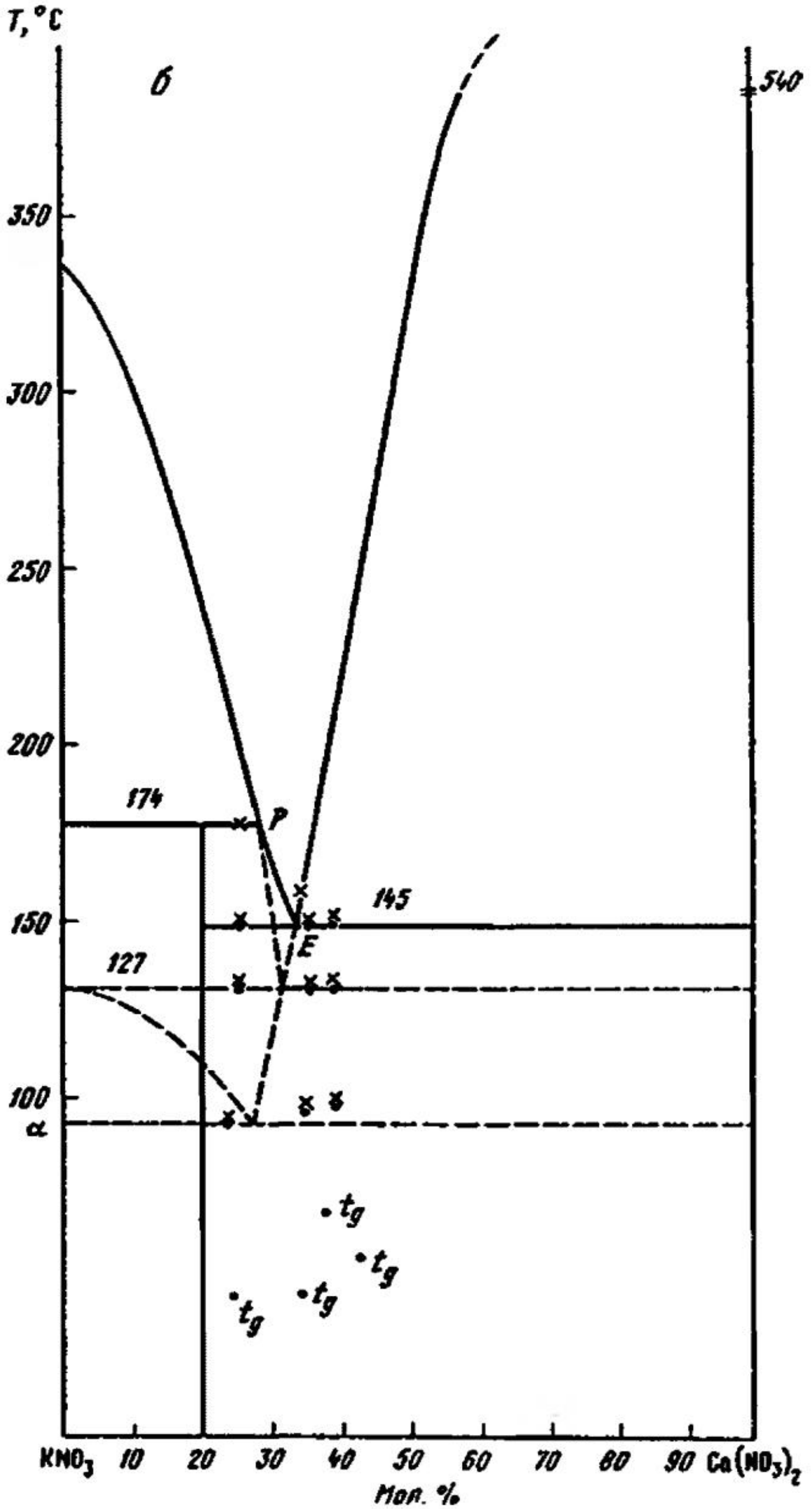


Рис. 15. Т-х диаграмма стабильного и метастабильного состояния систем $Mg(NO_3)_2$ — KNO_3(а), $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 (б); 1 — метастабильная часть диаграммы; 2 — экзоэффекты; 3 — эндоэффекты

и под воздействием отжига (мера, необходимая для приведения сплава в равновесное состояние) исчезает.

Интересные наблюдения были сделаны физиками на наших стеклах системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O в процессе исследования спектров НЧ КРС (низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света). Подробности представлены в работе [62].

Считалось, что структура стеклообразных твердых тел и плотность колебательных состояний в них формируется в области T_g и не изменяется при $T < T_g$ [63], однако в процессе исследования спектров НЧ КРС в нитратных стеклах системы $Ca(NO_3)_2$ — KNO_3 — H_2O при $T_g = 334$ K, было обнаружено, что это справедливо не всегда.

На основании данных, полученных в ходе исследования, можно констатировать, что в данной работе впервые в неорганических стеклах наблюдается эффект «критической» опалесценции и изменение плотности колебательных состояний при температурах ниже температуры стеклования.

Обнаруженные эффекты позволяют сделать вывод о том, что при температурах 50–70 K, попадающих в область низкоэнергетических аномалий [64], структура стекол, сформировавшаяся вблизи температуры стеклования, подвергается заметной перестройке в результате процессов, аналогичных процессам структурных изменений, которые имеют место в кристаллах в точке фазового перехода.

Литература

1. *Балошова Е. Ф., Проценко П. И.* // Гетерогенные равновесия в нитратных и нитриных системах. Элиста, 1970. С. 33, 41.
2. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. С. 222, 233.
3. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А., Лебедев В. Г., Рюриков В. Ф., Эллерт Г. В.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 10. С. 701.
4. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А. Красилов Ю. И., Солоха А. Ф.* // Журн. неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 8. С. 1501.
5. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 4. С. 1131.
6. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 4. С. 1157.
7. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 7. С. 1986.

8. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 2. С. 583.
9. *Виноградов Е. Е., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 3. С. 842.
10. *Виноградов Е. Е. Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 4. С. 1145.
11. *Кириленко И. А., Виноградов Е. Е.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 839.
12. *Виноградов Е. Е. Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 1. С. 234.
13. *Кириленко И. А., Иванов А. А., Виноградов Е. Е.* // Журн. неоган. химии.1978. Т. 23. № 2. С. 477.
14. *Кириленко И. А., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 4. С. 920.
15. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Валяшко В. М., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. хими. 1979. Т. 24. № 10. С. 2760.
16. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 417.
17. *Кириленко И. А., Кудинов И. Б., Кравчук К. Г.* // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 9. С. 1580.
18. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 653.
19. *Angell C. A., Sare E. J.* // J. Chem. Phys. V. 52. № 3. P. 1058.
20. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972.
21. *Ferrary A.* // Acta Crystal. 1967. V. 22. P. 240.
22. *Карякин А. В., Кривцова Г. А.* Состояние воды в неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.
23. *Макатун В. Н., Щегров Л. Н.* // Успехи химии. 1972. Т. 11. С. 1937.
24. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
25. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
26. *Gruen D. M., Mc. Beth R. L.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 393.
27. *Angell C. A.* // Journal of Physical Chemistry. 1966. V. 70. № 12. P. 3988.
28. *Валяшко В. М., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 10. С. 2752.
29. *Angell C. A.* // Journal of Physical Chemistry. 1966. V. 70. № 12. P. 2793.
30. *Немилов С. В.* Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965.
31. *Marcovic B., Ribar B., Zelenko B.* // Acta Crystallogr. 1966. V. 31. № 5. С. 234.
32. *Kuan Han Sun* // Ceram J. Am. Soc. 1947. V. 30. № 8. P. 277.
33. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
34. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988.
35. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990.

36. *Lazar D., Ribar B., Prelesnic B.* // Acta Crystallogr. 1991. V. 47. C. P. 2282.
37. *Морозов И. В., Марсова М. В., Троянов С. И.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1055.
38. *Накамато К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991.
39. *Дорош А. К.* Структура конденсированных систем. Киев: Высш. шк., 1981.
40. *Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перелыгин И. С.* и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 286.
41. *Khripin M. K., Chervonenko K. Y., Kiselev A. A.* // Rus. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. P. 870.
42. *Коттон Ф.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1968. С. 58.
43. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979.
44. *Проценко П. И., Разумовская О. Н., Брыкова Н. А.* Справочник по растворимости нитратных и нитритных солевых систем. Л.: Химия, 1971.
45. *Thilo E., Wiecker C., Wiecker W.* // Silicattechnik. 1964. V. 15. P. 109.
46. *Хрипун М. К., Червоненко К. Ю.* и др. // Журн. общей химии. 2000. Т. 70. В. 2. С. 217.
47. *Zbranek V., Eysseltova J.* // Monatshefte fur Chemie. 2001. 132. P. 1463.
48. *Аверина М. И., Егоров А. В., Чижик В. И.* // Журн. физической химии. 2014. Т. 88. С. 1158.
49. *Петровский Г. Т.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 2. С. 485.
50. *Wang Y. B., Ryan D. H., Altounian Z.* // Journal of Non-Crystal Solids. 1996. V. 205–207. P. 221.
51. *Мазурин О. В.* Электрические свойства стекла. Л.: Госхимиздат, 1962.
52. *Campbell A. N., Paterson W. G.* // Canad. J. Chem. 1958. V. 36. P. 1004.
53. *Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1936. V. 4. P. 283.
54. *Ewell R. H., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 726.
55. *Kauzmann W., Eyring H.* // Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 3112.
56. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
57. *Нипан Г. Д., Кириленко И. А., Кудинов И. Б.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 6. С. 1422.
58. *Janecke T. Z.* // Electrochem. und angew. phys. Chem. 1932. Bd. 48. S. 435.
59. *Берг Л. Г.* Введение в термографию. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 225.
60. *Ростоковский А. П.* // Журн. Российск. физ-хим. общества. Ч. хим. 1930. Т. 62. С. 2055.
61. *Janecke E. Z.* // Electrochem. und angew. phys. Chem. 1942. Bd. 48. S. 453.
62. *Денисов Ю. В., Кириленко И. А. Маврин Б. Н., Подобедов В. Б., Рылев А. П.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 2. С. 121.
63. Amorphous Solids: low-tempreture properties / Ed. Phillips W. A. Berlin: Springer, 1981.
64. *Яковлев И. А., Шустин О. А.* Рассеяние света вблизи фазовых переходов. М.: Наука, 1990.

Глава 2

Стеклообразование в водно-иодатных системах

В 70-х годах прошлого века у ряда кристаллических иодатов были обнаружены интересные оптические и пьезоэлектрические свойства. Это открытие привело к масштабным исследованиям их свойств и строения. Предположение о вероятности появления интересных оптических свойств у иодатов и в стеклообразном состоянии стало причиной изучения возможности получения стеклообразующих иодатов.

Имеющиеся в литературе сведения об аналогии в свойствах водных растворов азотной и иодноватой кислот [1], а также спектральные исследования иодат-нитратных расплавов, обнаружившие, что природа и величина энергии катион-аннионых взаимодействий в нитратах и иодатах подобны [2], позволили предположить возможность существования иодатов в стеклообразном состоянии при определяющей роли воды в осуществлении этого процесса. Благодаря использованию методик, разработанных при изучении нитратных стекол, поставленная задача была успешно решена: впервые методом термического испарения концентрированных водных растворов иодатов при нагревании до температуры 120 °С получены стекла в следующих иодатных системах: HIO_3 — H_2O, HIO_3 — $M^{I}IO_3$ — H_2O; HIO_3 — $M^{I}IO_3$ — $M^{II}(NO_3)_2$ — H_2O; HIO_3 —$M^{I}NO_3$ — $M^{III}(IO_3)_3$ — H_2O, где M^{I} — Li, Na; M^{II} — Mg, Ni, Co; M^{III} — Al. Получено авторское свидетельство [3, 4].

Полученные таким образом иодатные стекла прозрачны в видимой области спектра, бесцветны, легкоплавки, негигроскопичны в отличие от нитратных стекол. Значение температур стеклования T_g этих стекол находится в интервале температур от –15 до +15 °С в зависимости от содержания воды в них (с ростом содержания воды T_g падает). При комнатной температуре из некоторых стекломасс легко тянутся тонкие, длинные нити. Для некоторых иодатных стекол были измерены показатели преломления и оказалось, что иодатные стекла обладают высоким

показателем преломления ($N \cong 2,5$) и высокой зависимостью показателя преломления от температуры ($dN/dT = 10^{-4}$).

Актом экспертного заключения ИРЭ АН СССР иодатные стекла были рекомендованы для использования их при разработке различных волоконно-оптических датчиков температуры.

При исследовании ИК-спектров иодатных стекол было установлено, что в отличие от ИК-спектров кристаллических иодатов (рис. 1 а, б), в них. отсутствуют полосы поглощения в области от 400 до 4000 $см^{-1}$. Следует отметить, что в ИК-спектрах стеклообразных иодатов отсутствуют не только полосы поглощения, отвечающие группе IO_3^-, но и полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям молекул воды, в то время как химическим анализом установлено, что в состав полученных иодатных стекол входит до 50 мол. % H_2O. Наличие стоксовских линий в ИК-спектрах иодатных стекол предполагает сильное рассеивание, которое и является одной из возможных причин отсутствия вышеуказанных полос поглощения в данной области спектра.

При исследовании лазерных спектров КР иодатных стекол (рис. 2) обнаружены частоты, отвечающие колебаниям группы IO_3^-: 764, 658, 470, 340 $см^{-1}$.

Электронные спектры иодатных стекол представлены на рис. 3. Установлено полное поглощение в ультрафиолетовой части спектра (также, как и у нитратных стекол). Подробно результаты исследования изложены в работе [3].

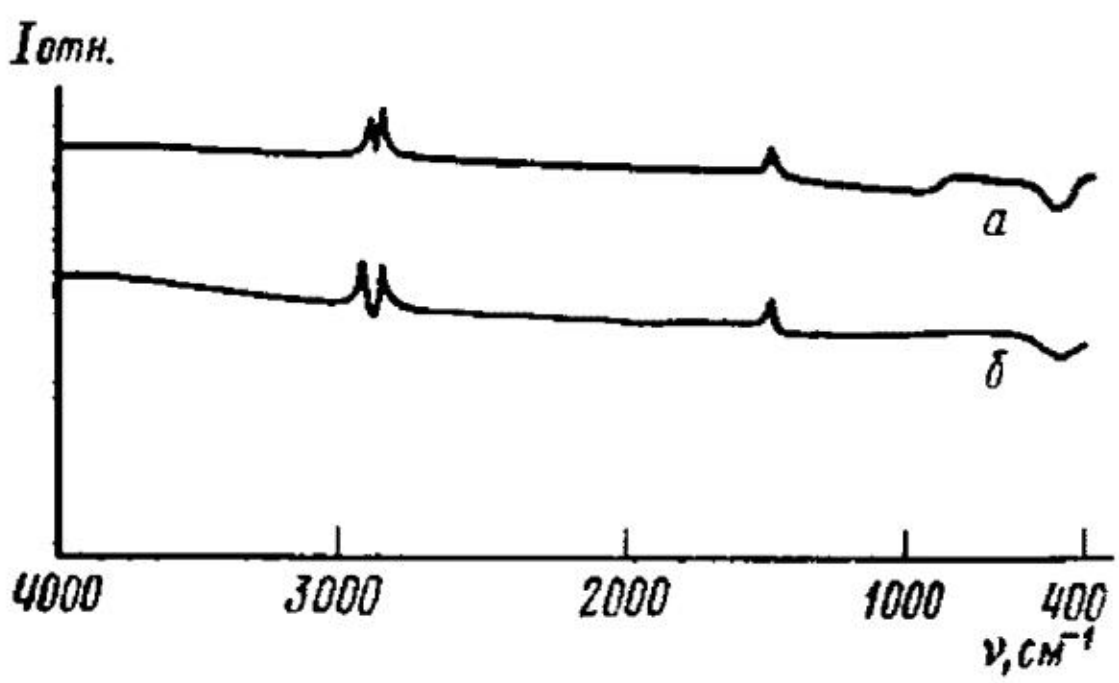


Рис. 1. ИК-спектры иодатных стекол: а — в системе $Al(IO_3)_3 — HIO_3 — H_2O$; б — в системе $Mg(IO_3)_2 — H_2O$

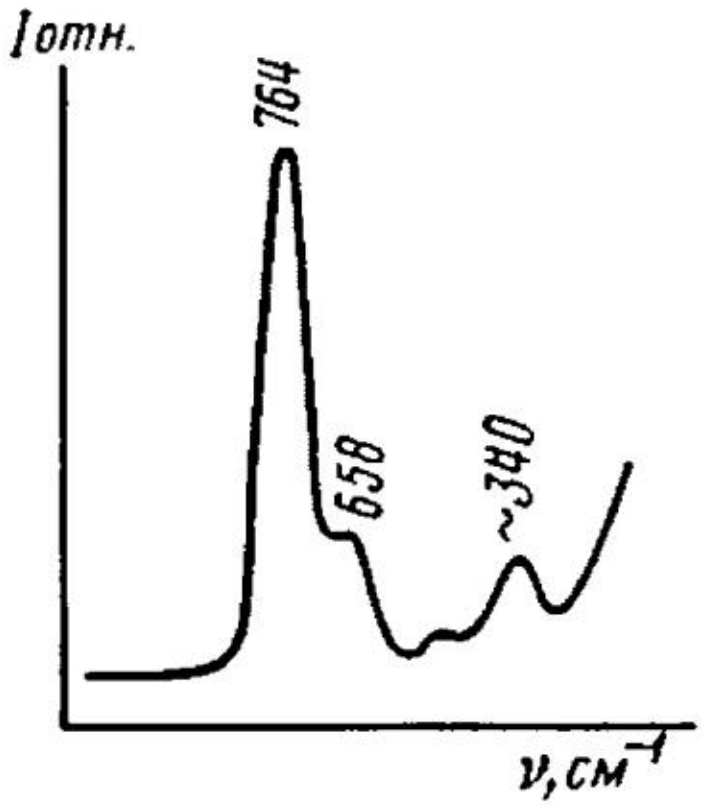


Рис. 2. Лазерный спектр стекла системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O

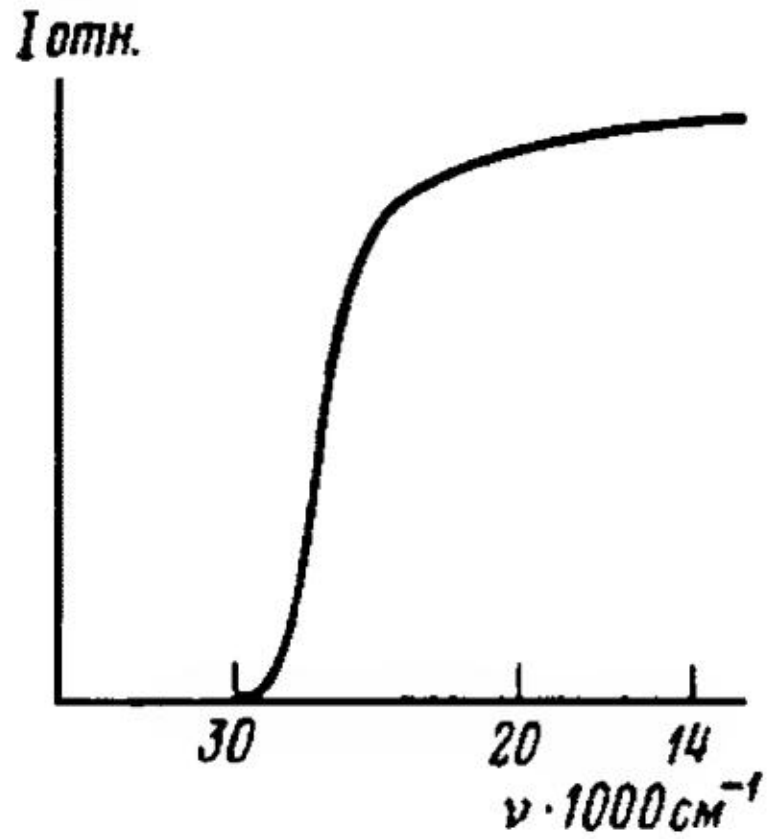


Рис. 3. Электронный спектр стекла системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O

Измерение удельной электропроводности иодатных стекол показало ионный характер проводимости и тот же порядок величины электропроводности 10^{-7}ом$^{-1}$см$^{-1}$, что и у нитратных стекол.

Экспериментально установлено, что вода является составной частью, полученных нами как нитратных, так и иодатных стекол, но в отличие от нитратных стекол для иодатных вторым компонентом, без которого получить иодатное стекло (возможно пока) не удается, является иодноватая кислота. В работе [5] было показано, что стеклообразование в нитратных системах можно рассматривать как результат соединения молекулярных комплексов в длинные цепи за счет водородных связей, действующими между молекулами воды и нитратогруппами. Образование длинных цепей способствует увеличению вязкости, что в сочетании с низкими температурами плавления нитратов и приводит к стеклообразованию. Меньшая прочность связи с молекулами воды в иодатах [6] по сравнению с нитратами [7] — является, по-видимому, объяснением необходимости присутствия в системе иодноватой кислоты, способствующей образованию дополнительных водородных связей, определяющих строение водно-электролитных стекол.

Об образовании разнообразных водородных связей между молекулами воды и иодноватой кислоты свидетельствуют результаты исследования ИК-спектров водных растворов иодноватой кислоты и ее солей [8], а также данные потенциометрического и кондуктометриче-

ского титрования и криоскопические исследования водных растворов HIO_3 [9]. Согласно этим данным, в водных растворах иодноватой кислоты существует водородная связь между молекулами воды и группой IO_3^-, а также присутствуют ионы $H(IO_3)_2^-$, образованные сильными водородными связями. Помимо этого известно, что в твердом кристаллическом состоянии и в сильноконцентрированных водных растворах иодноватой кислоты имеет место полимеризация молекул $(HIO_3)_n$ [10]. Таким образом, совместное присутствие в системе молекул H_2O, $(HIO_3)_n$, $H(IO_3)_2^-$ и ионов IO_3^-, по-видимому, делает возможным образование полимерных структур с сильными и разнообразными водородными связями, что и проявляется в резком возрастании вязкости, способствующем стеклообразованию в иодатных системах.

1. Система HIO_3 — H_2O

Исходя из того, что в состав всех полученных нами иодатных стекол входит вода и иодноватая кислота, естественно, представлялось интересным исследовать растворы системы HIO_3 — H_2O в широкой области концентраций на предмет наличия явления стеклообразования в этой бинарной системе.

Были приготовлены водные растворы иодноватой кислоты в области концентраций от 0,5 до 24 мол. % HIO_3 (растворимость HIO_3 при T = 20 °C равна 24 мол. % HIO_3). Метастабильные растворы с концентрацией более 24 мол. % HIO_3 готовили в кварцевом реакторе. Реактор с мешалкой, отводным отростком и вводом для термометра помещали в тигельную печь. Температуру контролировали с помощью ртутного термометра. В реактор заливали водный раствор иодноватой кислоты известной концентрации и нагревали до температуры 110–115 °C. Выше 115 °C кислота разлагается. Выделяющуюся при нагревании и последующей конденсации воду собирали в мерный цилиндр. Концентрацию раствора рассчитывали по убыли массы и параллельно методом объемного титрования. Оба метода показали хорошее согласие. В результате получены растворы с концентрацией иодноватой кислоты в интервале от 20 до 60 мол. % HIO_3. Прозрачный гомогенный раствор с концентрацией выше 60 мол. % HIO_3 в данных условиях получить не удалось.

Для определения положения границ области стеклообразования в системе HIO_3 — H_2O было проведено замораживание растворов в жидком азоте по методике [22]. Установлено, что прозрачные при комнатной температуре водные растворы состава от 0,5 до 20 мол. % HIO_3 при замораживании полностью теряют свою прозрачность. Начиная с 20–25 мол. % HIO_3, в замороженном непрозрачном образце появляется прозрачная составляющая, доля которой растет с ростом концентрации иодноватой кислоты. Все растворы с концентрацией от 33 до 60 мол. % HIO_3 застывают в прозрачные стекла. Таким образом, нижний предел границы области стеклообразования в системе HIO_3 — H_2O установлен по прозрачности замороженных в жидком азоте растворов. Верхний предел 60 мол. % HIO_3 (образец данного состава быстро кристаллизуется) обусловлен возможностью получения гомогенного раствора в системе HIO_3 — H_2O при данных условиях синтеза. Прозрачные растворы, содержание кислоты в которых свыше 25 мол. % HIO_3 (за исключением области 33–50 мол. % HIO_3), при комнатной температуре кристаллизуются в течении 24–72 часов. Таким образом, границы области стеклообразования в системе HIO_3 — H_2O простираются в интервале концентраций от 33 до 50 мол. % HIO_3, что соответствует соотношению между компонентами от $HIO_3 \cdot 2H_2O$ до $HIO_3 \cdot H_2O$.

Поскольку метод электропроводности оказался эффективным при исследовании стеклообразующих нитратных систем [14], было решено применить его для исследования и иодатных стеклообразующих систем. Результаты исследования электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O представлены в табл. 1, 2 и на рис. 4–7. Подробно результаты данного исследования изложены в работе [11].

На рис. 4 изображены изотермы удельной электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O для трех температур 25, 50, 75 °C. Изотермы характеризуются наличием максимума в районе ≅ 11 мол. % HIO_3 и резким падением проводимости в области стеклообразования. В работах [12, 13] показано, что возникновение максимума на изотермах электропроводности является общим свойством всех систем вода—электролит, в том числе для слабых и сильных кислот, а его положение не является случайным и находится в непосредственной зависимости от характера взаимодействия электролита с водой. При этих концентрациях происходит изменение структуры раствора от водоподобной, где структура строится на основе трехмерной сетки водородных связей жидкой воды, к расплавоподобной.

На рис. 5 представлена кривая зависимости отрицательного логарифма удельной электропроводности в максимуме от pK_A одноосновных кислот. Наблюдается хорошая корреляция между этими значениями при широкой вариации pK_A, причем увеличение pK_A на порядок соответствует уменьшению величины электропроводности в 7 раз. Зависимость, показанная на рис. 5, удобна для определения относительной силы кислот по данным электропроводности. Согласно этим данным, иодноватая кислота является кислотой средней силы, близкой к трихлоруксусной кислоте.

Таблица 1. Удельная электропроводность растворов системы HIO_3 — H_2O

Концентрация HIO_3		Удельная электропроводность, См·М$^{-1}$			Энергия активации, кДж/моль		
масс.%	мол.%	25° С	50° С	75° С	E_{25-50}	E_{50-75}	E_{25-75}
4,16	0,44	6,08	7,74	8,82	7,7	4,9	6,3
8,01	0,88	10,17	12,89	14,64	7,6	4,85	6,2
14,9	1,75	16,46	20,94	23,83	7,7	4,85	6,3
31,1	4,41	27,91	36,41	42,33	8,5	5,65	7,1
42,5	7,03	32,59	43,33	51,52	9,1	6,5	7,8
54,8	11,0	37,06	51,00	63,32	10,2	8,1	9,1
58,7	12,7	37,58	51,69	64,25	10,2	8,2	9,2
62,9	14,8	35,34	49,60	62,88	10,8	8,9	9,9
64,3	15,6	34,32	48,59	62,01	11,1	9,1	10,1
66,6	17,0	32,68	46,72	60,47	11,4	9,6	10,5
71,0	20,0	26,95	40,13	53,73	12,7	11,0	11,8
74,5	23,0	22,27	33,76	46,11	13,3	11,7	12,5
80,0 *	29,0	14,32	23,48	34,48	15,8	14,4	15,1
83,4 *	33,9	8,79	15,67	24,92	18,5	17,4	17,9
85,0 *	36,7	6,15	11,57	–	20,2	–	–

* Метастабильные растворы

Таблица 2. Температурная зависимость удельной электропроводности и энергии активации электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O

Концентрация HIO_3, мол.%	Удельная электропроводность См·М$^{-1}$									Энергия активации, кДж/моль		
	10° С	20° С	21,5° С	25° С	30° С	40° С	50° С	60° С	75° С	E_{25-50}	E_{50-75}	E_{25-75}
5,66	–	27,71	–	29,87	31,96	35,82	39,31	42,44	46,09	8,7	5,9	7,8
8,9	27,03	32,29	33,08	35,00	37,39	42,20	46,78	51,06	56,45	9,5	7,0	8,3
21,0	18,28	22,84	23,54	25,22	27,71	32,87	38,27	43,90	52,18	13,3	11,6	12,5
32,0 *	7,15	9,45	9,86	10,76	12,16	15,21	18,64	22,52	28,89	17,6	16,4	17,0
37,5 *	–	4,95	–	5,76	6,61	8,58	10,92	13,63	18,45	20,4	19,7	20,0
38,9 *	3,33	4,62	4,74	5,44	6,21	8,05	10,35	12,91	17,51	20,6	19,7	20,2

* Метастабильные растворы.

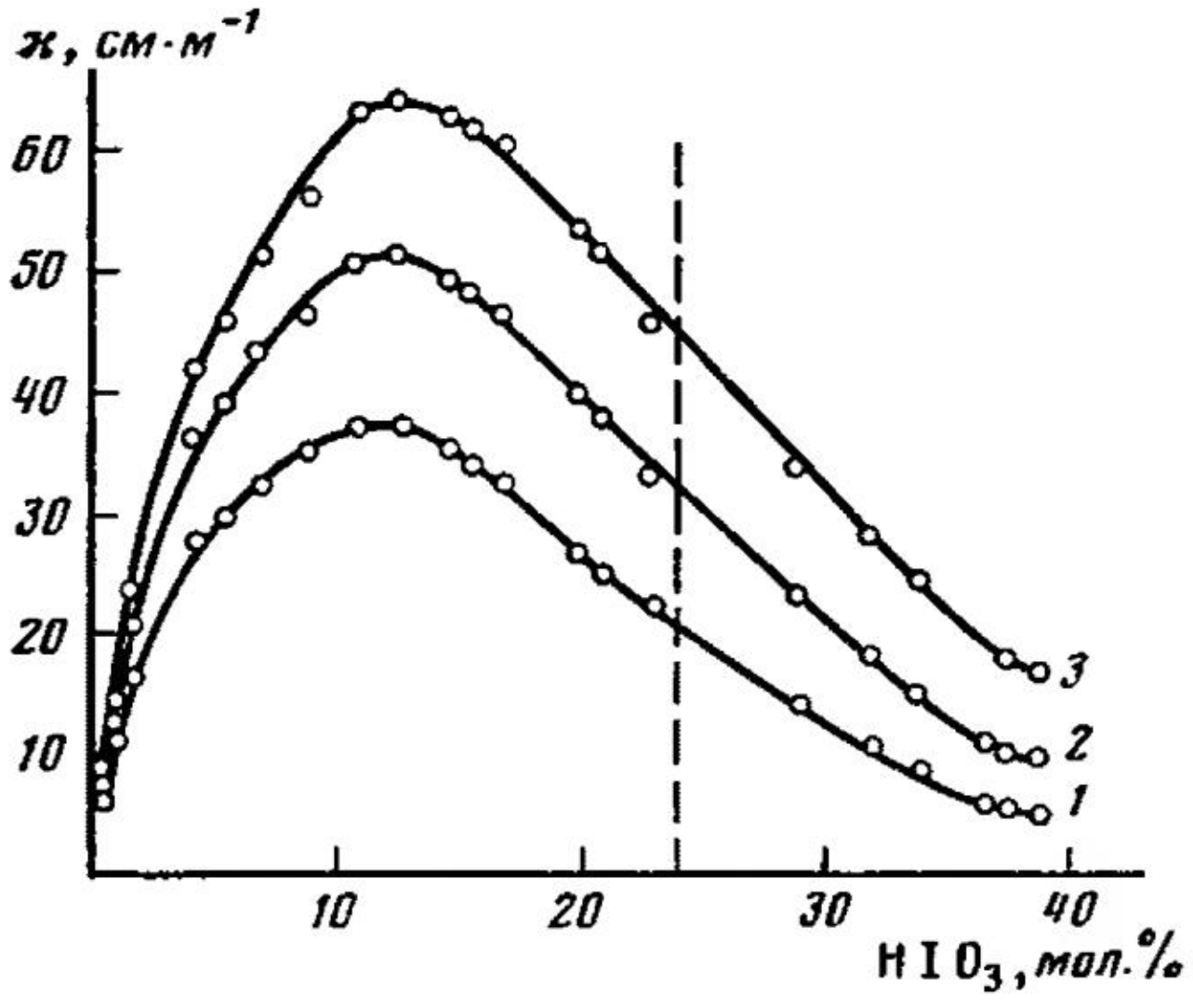


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O. 1 — 25 °C; 2 — 50 °C; 3 — 75 °C

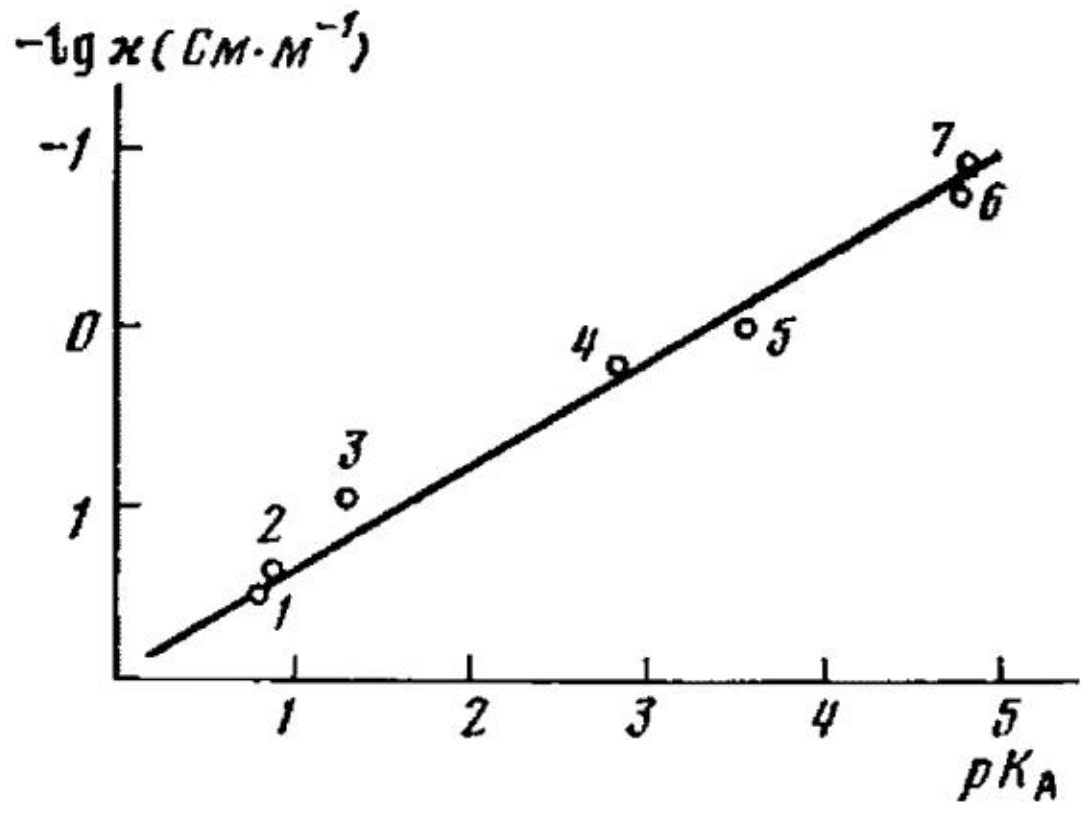


Рис. 5. Зависимость отрицательного логарифма удельной электропроводности в максимуме от pK_A водных растворов одноосновных кислот: 1 — HIO_3; 2 — $CH_2CLCOOH$; 3 — $CHCl_2COOH$; 4 —$CClH_2COOH$; 5 — HCOOH; 6 — CH_3COOH; 7 — $CH_3(CH_2)_2COOH$

В работе [13] на основании рассмотрения свойств водных растворов электролитов (электропроводность, вязкость, скорость звука, дифракционные данные) и геометрического анализа перераспределения контактов между ионами и молекулами воды в растворе выделяются концентрационные области: 1 — где строение раствора строится на основе структуры воды и 2 — область, где существуют полимерные формы, образуемые как ионами, так и молекулами воды, и граница между ними.

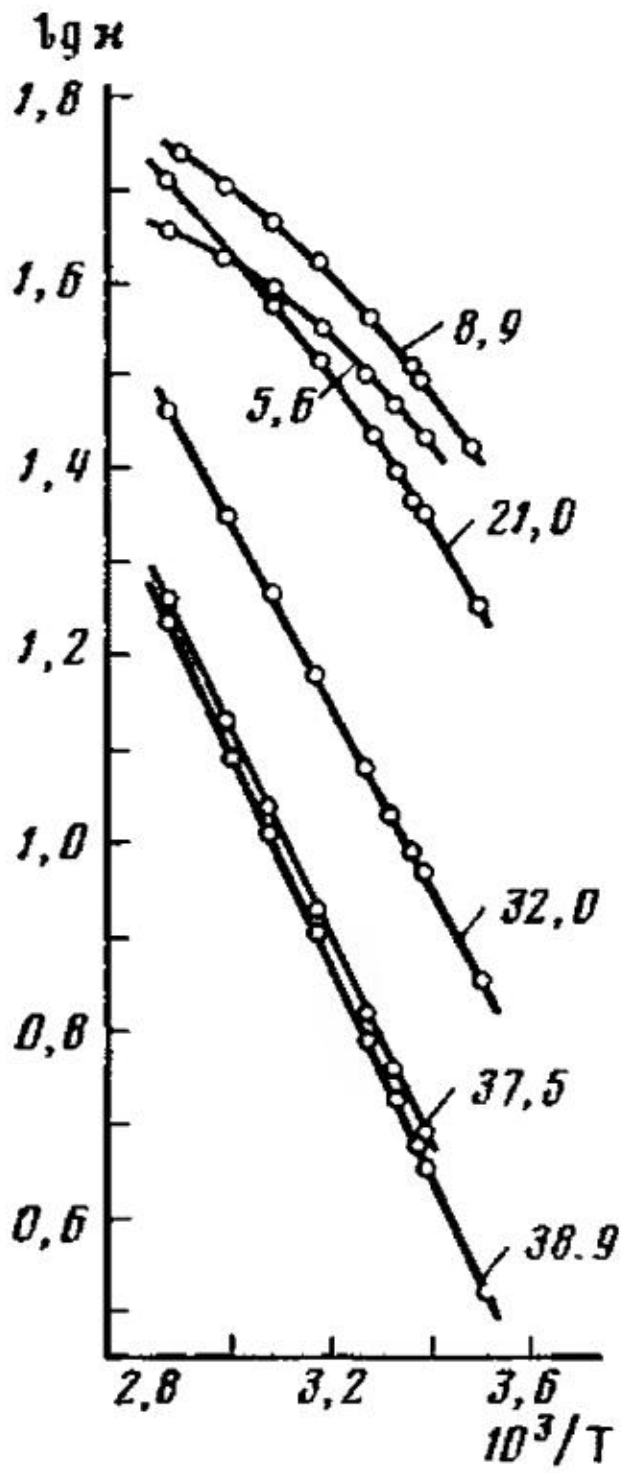


Рис. 6. Температурная зависимость удельной электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O

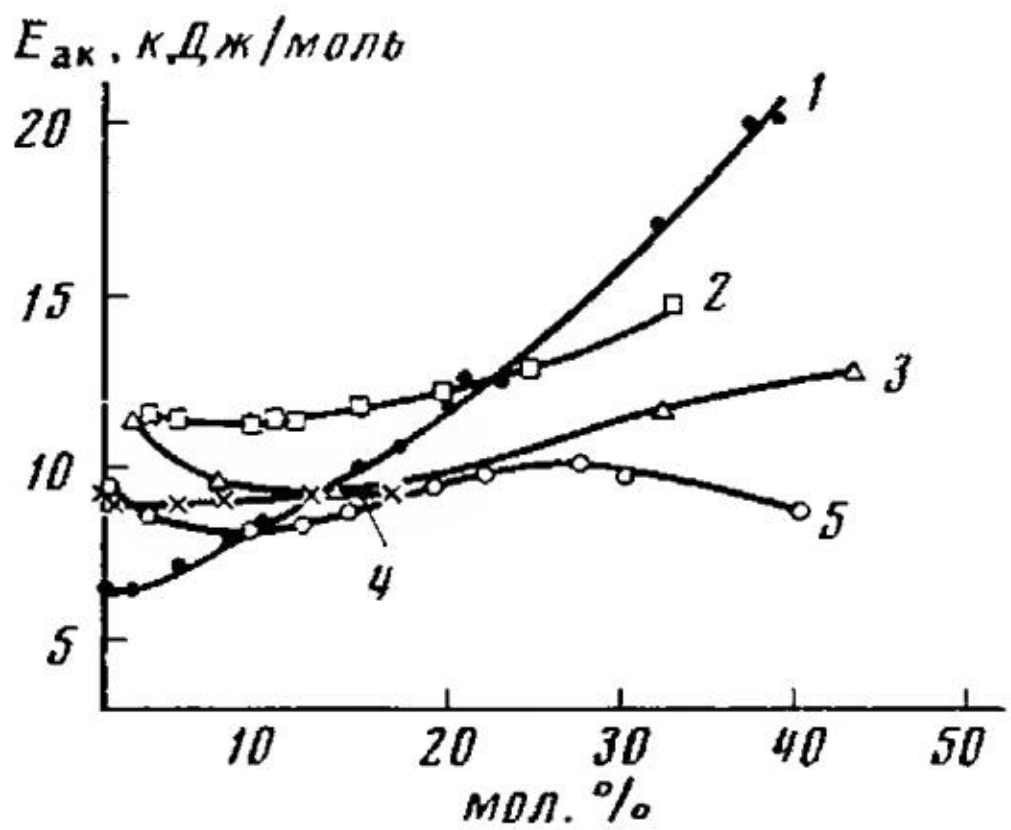


Рис. 7. Энергия активации электропроводности водных растворов 1 : 1 электролитов. 1 — HIO_3 (25–75 °C); 2 — $LiCO_3$ (25–75 °C); 3 — HCOOH (18–30 °C); 4 — HCl (35–55 °C); 5 — HNO_3 (25–50 °C)

Авторы пришли к выводу, что в области концентраций за максимумом удельной электропроводности молекулы воды не могут образовывать структур, характерных для разбавленных растворов, по которым аномально мигрируют протоны, так как для аномальной проводимости необходимо, как минимум, 5 молекул воды, связанных с протоном, и 5 молекул воды свободных, на которые перескакивает протон [13].

На рис. 6 представлены кривые температурной зависимости электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O lg χ от обратной температуры. Из рисунка прослеживается общая тенденция уменьшения степени нелинейности функции lg χ от 1/T с ростом концентрации кислоты. Для стеклообразующих растворов можно говорить о почти линейной зависимости данной функции в рамках ошибки эксперимента.

Концентрационная зависимость энергии активации электропроводности, рассчитанная из экспериментальных данных, для растворов системы HIO_3 — H_2O и ряда других 1 : 1 электролитов, показана на рис. 7, из которого видно, что с ростом содержания иодноватой кислоты в растворе энергия активации электропроводности резко возрастает. Для других нестеклообразующих систем, в том числе для сильных и слабых кислот, характерен иной вид концентрационной зависимости энергии активации электропроводности и величины энергии активации электропроводности в области концентрированных растворов значительно ниже.

Данные, представленные на рис. 6 и 7, позволяют предположить, что в стеклообразующих растворах системы HIO_3 — H_2O образуются новые структурные фрагменты, отсутствующие в водных растворах других 1 : 1 электролитов (рис. 7). Ранее при исследовании стеклообразующих растворов системы $Mg(NO_3)_2$ — H_2O методом электропроводности [14] нами наблюдался такой же вид концентрационной зависимости энергии активации электропроводности, как и в системе HIO_3 — H_2O. Стеклообразование в системе $Mg(NO_3)_2$ — H_2O объясняется образованием молекулярно-цепочечных структур за счет водородных связей, действующих между молекулами воды и нитратионами. На основании подобия в виде концентрационных зависимостей электропроводности в этих системах, по-видимому, можно предположить, что и в растворах системы HIO_3 — H_2O стеклообразование происходит в результате образования полимерных структур за счет действия водородных связей.

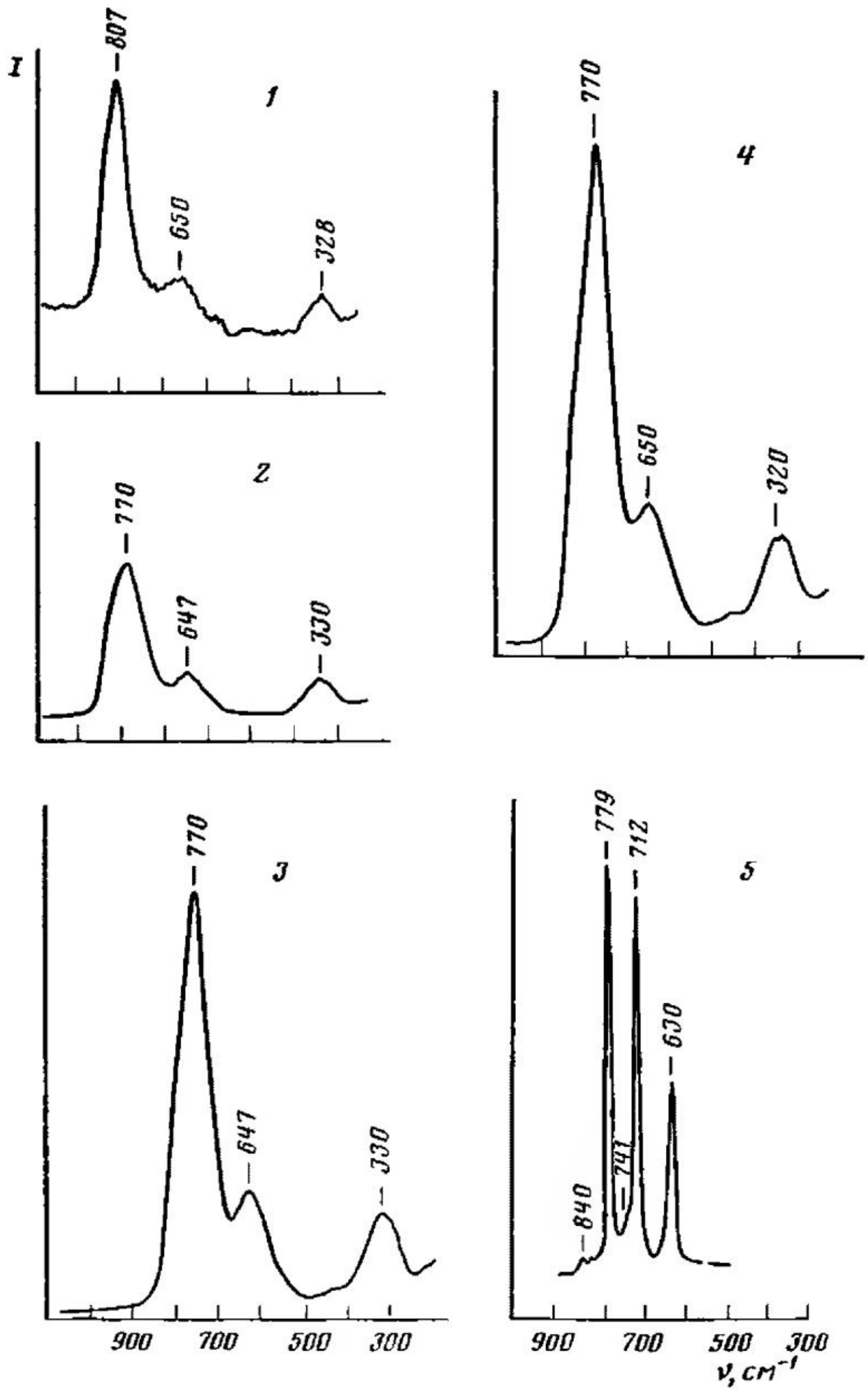


Рис. 8. Спектры КР растворов, в том числе и стеклообразующих, системы HIO_3 — H_2O и кристаллической HIO_3: 1 — 1,75 мол. % HIO_3; 2 — 11 мол. % HIO_3; 3 — 25 мол. %HIO_3; 4 — 33,9 мол. % HIO_3; 5 — HIO_3 (кристаллическая)

Таким образом, на основании результатов исследования электропроводности в стеклообразующей системе HIO_3 — H_2O, можно выделить две концентрационные зоны с разной структурой: 1 — зона водоподобной структуры (до концентрации, соответствующей максимуму удельной электропроводности), 2 — зона с расплавоподобной структурой [13], включающая область стеклообразования. Причем особенность поведения электропроводности в стеклообразующих растворах можно объяснить развитием процесса полимеризации.

Методом КР-спектроскопии исследованы растворы системы HIO_3 — H_2O. Подробно результаты исследования спектров КР разбавленных и высококонцентрированных растворов системы HIO_3 — H_2O представлены в работе [15].

На рис. 8 даны спектры КР растворов системы HIO_3 — H_2O, в которых присутствует один и тот же набор частот: ν_1 — симметричные валентные колебания (807–770 $см^{-1}$); ν_3 — асимметричные валентные колебания IO_3^- (840–820 $см^{-1}$) и асимметричные деформационные колебания (330–320 $см^{-1}$). Во всех спектрах фиксируется присутствие недиссоциированных молекул HIO_3 по частоте 650 $см^{-1}$ [8].

На рис. 9 представлены кривые концентрационной зависимости частоты симметричных валентных колебаний IO_3^- иона (1) и изотерма удельной электропроводности растворов системы HIO_3 — H_2O (2).

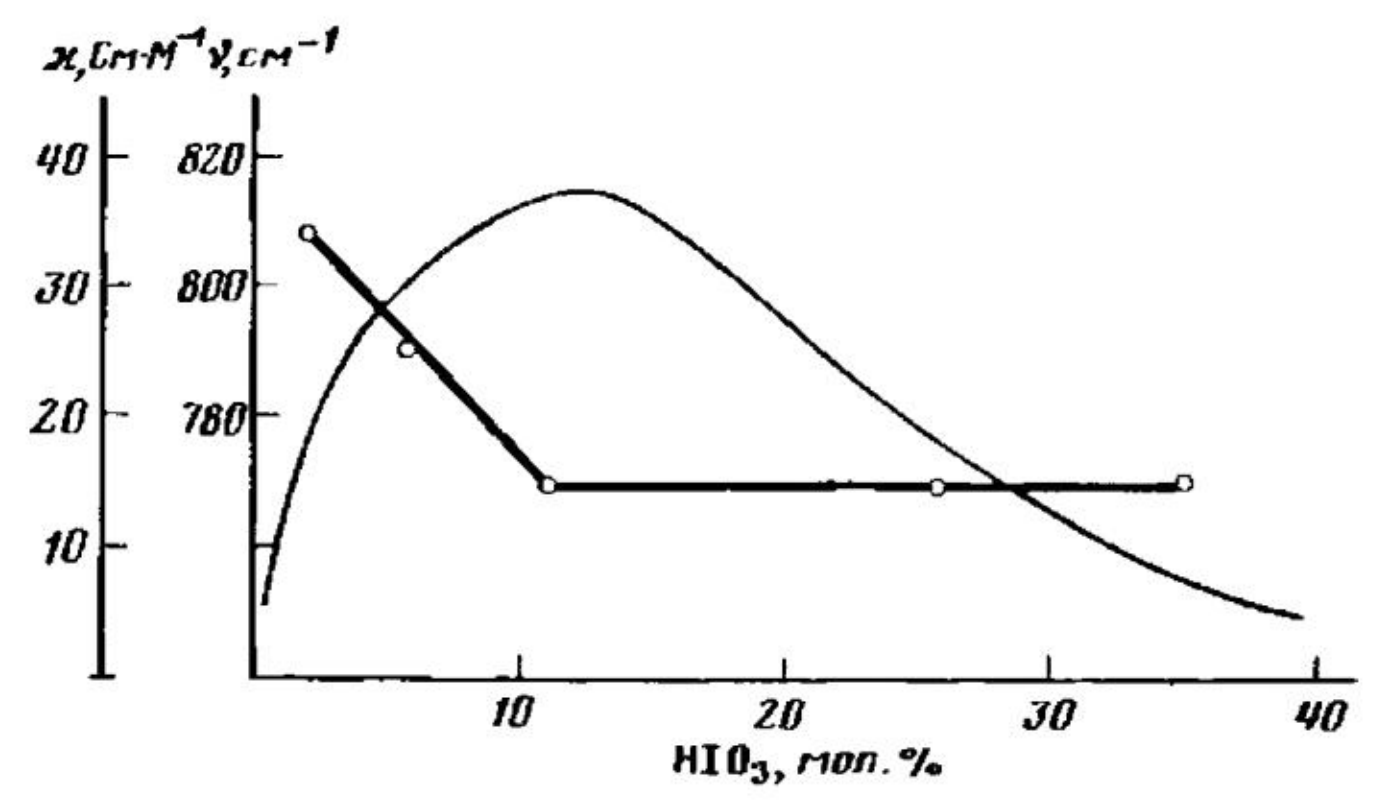


Рис. 9. Зависимость частоты симметричных валентных колебаний IO_3^- от концентрации HIO_3 в растворах системы HIO_3 — H_2O

Из рисунка видно, что в области концентраций от 0,5 до 11 мол. % HIO_3 происходит сдвиг частоты максимума симметричных валентных колебаний ν_1 $(IO)^-$ в область низких частот, а начиная с состава 11 мол. % HIO_3 ν_1 не зависит от концентрации, что, как правило, связывают с постоянством окружения аниона [16].

Отличительной особенностью иодноватой кислоты является способность образовывать димеры уже в разбавленных растворах [8, 9, 17, 18]. Молекулы HIO_3, существующие в растворах вследствие неполной диссоциации кислоты, взаимодействуют с ионами IO_3^- посредством водородной связи, образуя димер: $IO_3^- + HIO_3 \rightleftarrows (IO_3 \cdots H–IO_3)^-$, т. е процесс сольватации иона IO_3^- преобладает над процессом гидратации [8]. В работе [9] приведена количественная характеристика этого равновесия. Строение димеров показано в работе [19]. С ростом концентрации кислоты доля димеров в растворе растет, поэтому сдвиг частоты максимума ν_1 в область низких частот (рис. 9) можно объяснить развитием процесса димеризации, т. е. заменой молекул воды в ближнем окружении иодат иона на недиссоциированные молекулы кислоты. В области концентраций 11 мол. % HIO_3 этот процесс заканчивается. Следовательно, в растворах в области концентраций до максимума удельной электропроводности присутствуют следующие структурные группировки: H_3O^+, IO_3^-, HIO_3, $(IO_3HIO_3)^-$. Разбавленные растворы можно рассматривать как подвижные системы из-за больших концентраций воды, при этом протоны мигрируют по структурным фрагментам воды и электропроводность в этой области концентраций возрастает.

В области концентраций максимума электропроводности структура воды в растворе разрушается как ионами, так и недиссоциированными молекулами кислоты [13]. Об изменении структуры воды свидетельствуют данные полученные методами КР-спектроскопии и электропроводности: излом на концентрационной зависимости частоты ν_1 совпадает по концентрации с максимумом на изотерме электропроводности.

При концентрации HIO_3, превышающей 11 мол. % (максимум электропроводности), по-видимому, усиливается процесс полимеризации.

Степень полимеризации иодноватой кислоты возрастает с ростом концентрации последней, о чем свидетельствуют выводы работ [8, 10, 17],

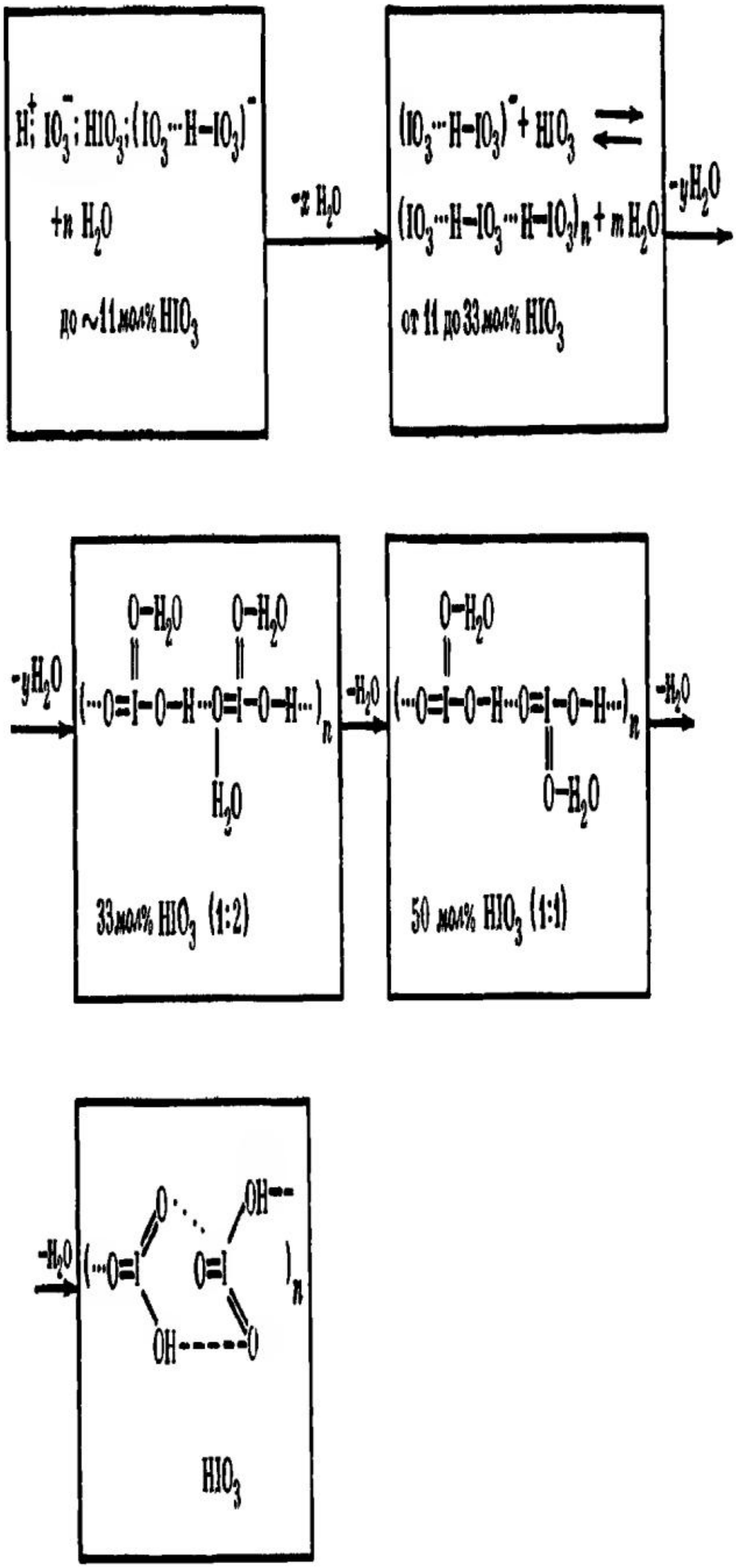
при этом, по мнению авторов, процесс полимеризации сводится к взаимодействию между димерами и недиссоциированными молекулами кислоты.

Развитие процесса полимеризации с ростом концентрации кислоты выражается в увеличении размера частиц и не связано с изменением окружения иодатной группы, о чем свидетельствует независимость ν_1 от концентрации кислоты (рис. 9) для концентрированных (в том числе и стеклообразующих) растворов.

На основании установления границ области стеклообразования в системе HIO_3 — H_2O, изучения электропроводности и спектров КР водных растворов этой системы, использование литературных данных [8, 10, 17], свидетельствующих о том, что с ростом концентрации иодноватой кислоты в растворе процесс полимеризации сводится к взаимодействию между димерами и недиссоциированными молекулами кислоты, а также установленного нами факта, что безводная иодноватая кислота стекол не образует, предлагается схема возможных структурных образований, происходящих в этой системе.

Установлено, что для стеклообразования в системе HIO_3 — H_2O необходимо, чтобы соотношение между кислотой и водой было в пропорции от $HIO_3 : 2H_2O$ до $HIO_3 : H_2O$. В связи с этим развитие процесса полимеризации, приводящее к стеклообразованию, можно, по-видимому, описать следующей схемой (см. схему на с. 96).

Как уже отмечалось выше, даже в разбавленных растворах процесс сольватации ионов IO_3^- преобладает над процессом гидратации. По мере повышения концентрации кислоты в растворе процесс образования полимерных структур, по-видимому, возрастает. Различие между концентрированными, но не стеклообразующими растворами области 11–33 мол. % HIO_3 и стеклообразующими (33–50 мол. % HIO_3) заключается в наличии в концентрированных, но не стеклообразующих растворах наряду со структурно-связанными, участвующими в образовании полимера, еще и «свободных», не участвующих в образовании полимера молекул воды. Это следует из расчета, согласно которому, только начиная с состава 33 мол. % HIO_3, все молекулы воды могут быть ассоциированы двумя атомами кислорода иодат-группы. В конце схемы включен фрагмент структуры безводной HIO_3 (искаженные IO_3^- — ионы связаны друг с другом как сравнительно сильными водородными связями, так и довольно короткими связями I—O, образуя почти плоские пятиугольные кольца [20]).


$H^+; IO_3^-; HIO_3; (IO_3 \cdots H-IO_3)^-$
$+n\ H_2O$
до ~11 мол% HIO_3
$-x\ H_2O$
$(IO_3 \cdots H-IO_3)^- + HIO_3 \rightleftarrows$
$(IO_3 \cdots H-IO_3 \cdots H-IO_3)_n + m\ H_2O$
от 11 до 33 мол% HIO_3
$-yH_2O$
$-yH_2O$
33 мол% HIO_3 (1:2)
$-H_2O$
50 мол% HIO_3 (1:1)
$-H_2O$
$-H_2O$
HIO_3

В спектре кристаллической HIO_3 (рис. 8,5) наблюдается расщепление полосы симметричных валентных колебаний (779–712 $см^{-1}$), обусловленное наличием сильной водородной связи и неэквивалентностью связей I—O в структуре HIO_3 [8]. В спектрах стеклообразующих растворов системы HIO_3 — H_2O расщепление полосы ν_1 отсутствует, что, возможно, связано с выравниванием связей I—O за счет встраивание молекул воды в ассоциаты, образованные молекулами иодноватой кислоты.

На основании результатов исследования системы HIO_3 — H_2O и данных по стеклообразованию в других водно-электролитных системах [11, 14, 21, 22] можно с большой долей вероятности предположить, что стеклообразование имеет место только в концентрированных растворах, где разрушена структура воды. Именно в этой области концентраций вследствие усиления межчастичного взаимодействия могут развиваться процессы полимеризации [19], приводящие к стеклообразованию.

Таким образом, способность к стеклообразованию растворов в системе HIO_3 — H_2O, по-видимому, можно объяснить процессом полимеризации посредством водородных связей, действующих между молекулами иодноватой кислоты и воды. При этом структурные фрагменты, определяющие строение концентрированных стеклообразующих и не стеклообразующих растворов, не имеют качественных различий, но сильно отличаются от таковых в кристаллической иодноватой кислоте, в основе строения которой лежат плоские пятиугольные кольца [20].

2. Система $Al(IO_3)_3$ — H_2O

Поиск новых оптических материалов для нужд современной техники послужил основанием для исследования системы $Al(IO_3)_3$ — H_2O на предмет наличия в ней области стеклообразования, и вот почему: известно [23, 24], что кристаллы $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ обладают интересными оптическими и пьезоэлектрическими свойствами. Было заманчиво попробовать получить это соединение в стеклообразном состоянии с надеждой сохранения в нем этих свойств.

Система $Al_2(IO_3)_3$ — H_2O — эвтектическая. Растворимость иодата алюминия в воде при температуре 25 °C соответствует 5,7 масс. % $Al(IO_3)_3$.

Разбавленные растворы иодата алюминия готовили растворением соли в воде. Более концентрированны растворы получали методом испарения насыщенных водных растворов в открытых контейнерах при температуре, не превышающей 75 °С во избежании гидролиза и летучести. Границы области стеклообразования для составов, являющихся при комнатной температуре гомогенными прозрачными растворами с разной степенью вязкости, устанавливали по прозрачности этих растворов, замороженных в жидком азоте по методике [22].

Подробно полученные результаты описаны в работах [25].

Растворы с концентрацией до 5,7 масс. % $Al(IO_3)_3$ при замораживании в жидком азоте кристаллизуются. Растворы с большей концентрацией соли получали методом испарения насыщенного раствора. При нагревании раствор сохранял свою прозрачность до состава, отвечающего концентрации около 20 масс. % $Al(IO_3)_3$. Выше этой концентрации раствор терял свою прозрачность и становился белым. Первоначально это было воспринято как явление перенасыщения и ожидалось выпадение соли при охлаждении расплава. Однако после прекращения нагрева и даже после охлаждении в режиме выключенной печи раствор снова становился прозрачным.

Используя эту особенность поведения водных растворов иодата алюминия в указанной области концентраций (с помощью неоднократного повторенного процесса нагревание — охлаждение), удалось получить растворы более высоких концентраций порядка 50 масс. % $Al(IO_3)_3$. Трудно объяснить, почему при комнатной температуре эти сильно пересыщенные, прозрачные, невязкие жидкости не кристаллизуются. При охлаждении в жидком азоте все растворы с концентрацией 20–50 масс. % $Al(IO_3)_3$ кристаллизуются.

Еще одно интересное наблюдение (это впервые встречается в нашей многолетней практике). Начиная все с того же состава, отвечающего концентрации 20 масс. % $Al(IO_3)_3$, на дне контейнера, в котором находится нагреваемый раствор, образуется и с ростом содержания соли увеличивается в размерах прозрачное «пятно» (оно неподвижно, как бы прилипло ко дну контейнера). Такое ощущение, что происходит расслоение расплава на большую, подвижную часть жидкости и маленькую, неподвижную «прилипшую» ко дну контейнера. Дальнейшее увеличение концентрации соли за счет процесса нагревание — охлаждение приводит к возрастанию вязкости, и придонное «пятно» теряется из поля зрения.

Путем испарения насыщенных водных растворов иодата алюминия нам удалось получить расплавы с концентрацией до 70 масс. % $Al(IO_3)_3$. Следует отметить, что при переливании расплава в пробирку видно, что выливается только верхняя часть расплава, менее вязкая по сравнению с той, что остается на дне контейнера. Расплав, перелитый в пробирку, кристаллизуется в течение суток, расплав, оставшийся на дне контейнера, затвердевает и остается прозрачным стеклом более года. Таким образом, нами обнаружено свойство расплава, содержащего 70 масс. % иодита алюминия, разделяться на менее вязкую часть (быстро кристаллизующуюся) и более вязкую, застывающую в стабильное к кристаллизации стекло.

Поскольку обнаруженное в ходе нагревания расплава явление расслаивания затруднило получение высококонцентрированных растворов иодата алюминия, для их концентрирования был использован метод сплавления компонентов. Смеси кристаллогидрата $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ с водой помещали в ампулы, которые откачивали, запаивали, а затем помещали в муфельную печь и выдерживали при температуре 70–75 °С. В ходе нагревания гетерогенные смеси превращались в гомогенные прозрачные расплавы. Таким образом, были приготовлены образцы с содержанием иодата алюминия от 50 до 79,3 масс. % $Al(IO_3)_3$, что соответствует соотношению между компонентами от $Al(IO_3)_3 : 30H_2O$ до $Al(IO_3)_3 : 8H_2O$. Образец, соответствующий по составу $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$, представляет собой полупрозрачный твердый материал с характерным для стекла раковистым изломом. Отсутствие прозрачности связано с наличием в образце большего количества пузырьков воздуха, которые, по-видимому, вследствие большой вязкости расплава в ходе синтеза, не могут выйти из образца. Все менее концентрированные расплавы 50–70 масс. % $Al(IO_3)_3$ прозрачны и представляют собой при комнатной температуре жидкости с разной степенью вязкости, кроме образцов с концентрацией 71–79 масс. % $Al(IO_3)_3$, которые являются твердыми веществами. При охлаждении в жидком азоте все образцы с содержанием иодата алюминия в интервале концентрации 60–79 масс. % $Al_2(SO_4)_3$ застывали в прозрачные стекла, при этом переход стекло—расплав в ходе нагревания для расплавов с содержанием 65–79 масс. % $Al(IO_3)_3$ проходил без кристаллизации, образцы 60–67 масс. % $Al(IO_3)_3$ проходили этот путь через кристаллизацию. Образцы с содержанием соли менее 60 масс. % $Al(IO_3)_3$ при замораживании в жидком азоте представляли собой конгломерат из стекла

и кристаллов, причем с уменьшением содержания иодата алюминия в образце доля части стекла уменьшалась. Следует отметить, что имеются четкие границы между частицами этих двух составляющих. После охлаждения, при возвращении к комнатной температуре, эти образцы снова превращались в прозрачные невязкие жидкости и не кристаллизовались в течение нескольких месяцев.

Таким образом, методом сплавления компонентов впервые удалось установить границы области стеклообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O, которые простираются от 60 до 79 масс. % $Al(IO_3)_3$, что соответствует соотношению между компонентами от $Al(IO_3)_3 \cdot 20H_2O$ до $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$. Температура стеклования стеклообразующих расплавов и стекол этой системы увеличивается с ростом содержания иодата алюминия и лежит в пределах от 5 до 50 °С.

Следует особо отметить, что система $Al(IO_3)_3$ — H_2O пока единственная из всех известных стеклообразующих иодатных систем, в которой нет иодноватой кислоты. Образование стеклообразующих составов в системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O оказалось возможным, по-видимому, благодаря сильной связи, действующей между ионом алюминия и молекулами воды [34].

В системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O существует одна область стеклообразования, но весьма обширная. Стеклообразующие составы, в зависимости от содержания соли, представляют собой расплавы разной степени вязкости или твердые стекла. Наличие в системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O стеклообразования, как уже отмечалось выше, факт неожиданный, а существование твердых стеклообразных, стабильных к кристаллизации образцов, факт просто удивительный.

В структуре кристаллогидрата состава $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ [26], согласно РСА, два независимых атома алюминия локализованы в октаэдрах, вершины которых заняты 12 из 16 зафиксированных в ячейке молекул воды. Четыре молекулы воды можно принять свободными: они не входят в состав координационных сфер ни атомов алюминия, ни атомов иода. Исходя из структуры кристаллогидрата иодата алюминия, можно полагать с большой долей вероятности, что и в твердых стеклообразующих образцах системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O ион алюминия также находится в октаэдрическом окружении молекулами воды и, следовательно, присутствуют связи катион—вода—анион, которые, вероятно, и определяют их строение.

3. Система $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O

Выбор системы обусловлен интересными оптическими и пьезоэлектрическими свойствами иодноватой кислоты и необычно высокими (для стекол с водородными связями) значениями T_g стеклообразующих составов системы $Al(IO_3)_3$ — H_2O.

В работе [27] изучена растворимость и состав жидких и твердых фаз системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O при 25 °С. Найдены ветви кристаллизации исходных компонентов $Al(IO_3)_3 \cdot 6H_2O$, HIO_3 и инконгруэнтно растворимой двойной соли $Al(IO_3)_3 \cdot 2HIO_3 \cdot 6H_2O$.

В состав тройной системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O входят две стеклообразующие бинарные системы: $Al(IO_3)_3$ — H_2O и HIO_3 — H_2O. В этих бинарных системах установлены границы областей стеклообразования, исследованы термические и оптические свойства стеклообразующих составов, а также их стабильность к кристаллизации. Следует отметить, что в системе HIO_3 — H_2O при комнатной температуре стеклообразующие составы представляют собой (в зависимости от содержания воды в образце) расплавы разной степени вязкости вплоть до потери текучести, в то время как в системе $Al(IO_3)$ — H_2O наряду с расплавами разной степени вязкости существуют и при максимальном содержании соли твердые стекла с характерным раковистым изломом.

Синтез и исследование стеклообразующих составов системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O подробно изложены в работе [28].

На рис. 10 представлены границы области стеклоообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O. Область стеклообразования в тройной системе простирается непрерывно от стороны, соответствующей бинарной системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O, через тройную систему $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O до стороны бинарной системы HIO_3 — H_2O. Точка состава соединения $Al(IO_3)_3 \cdot 2HIO \cdot 6H_2O$ лежит за пределами границ области стеклообразования. Стеклообразующие составы системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O при комнатной температуре находятся в разных агрегатных состояниях: растворы и расплавы разной степени вязкости располагаются вблизи верхней границы области стеклообразования, отвечающей разбавленным растворам; с ростом концентрации соли в образце вязкость расплава возрастает вплоть до потери текучести (середина области стеклообразования); стеклообразующие составы вблизи нижней границы — твердые, прозрачные стекла с характерным раковистым изломом. Следует отметить, что даже незначительная добавка

иодата алюминия в состав стеклообразующих расплавов бинарной системы HIO_3 — H_2O резко повышает температуру их стеклования. Об этом свидетельствует тот факт, что составы системы $Al(IO_3)$ — HIO_3 — H_2O, прилегающие к нижней границе области стеклообразования бинарной системы HIO_3 — H_2O, — твердые стекла.

Впервые область стеклообразования, непрерывно пересекающая поле треугольника в тройных водно-солевых системах, была обнаружена при исследовании явления стеклообразования в тройных нитратных системах [29]. В этой работе с помощью построения схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования, сделано предположение о том, что непрерывность области стеклообразования в тройной системе обусловлена непрерывным переходом в полимерных образованиях стеклообразующих составов от водородных связей, определяющих строение стеклообразующих водных растворов и расплавов, к ковалентным связям, определяющим строение безводных нитратных стекол, без разрушения полимерных цепочек, лежащих в основании строения всех стеклообразующих составов тройной нитратной системы. Учитывая полимерную

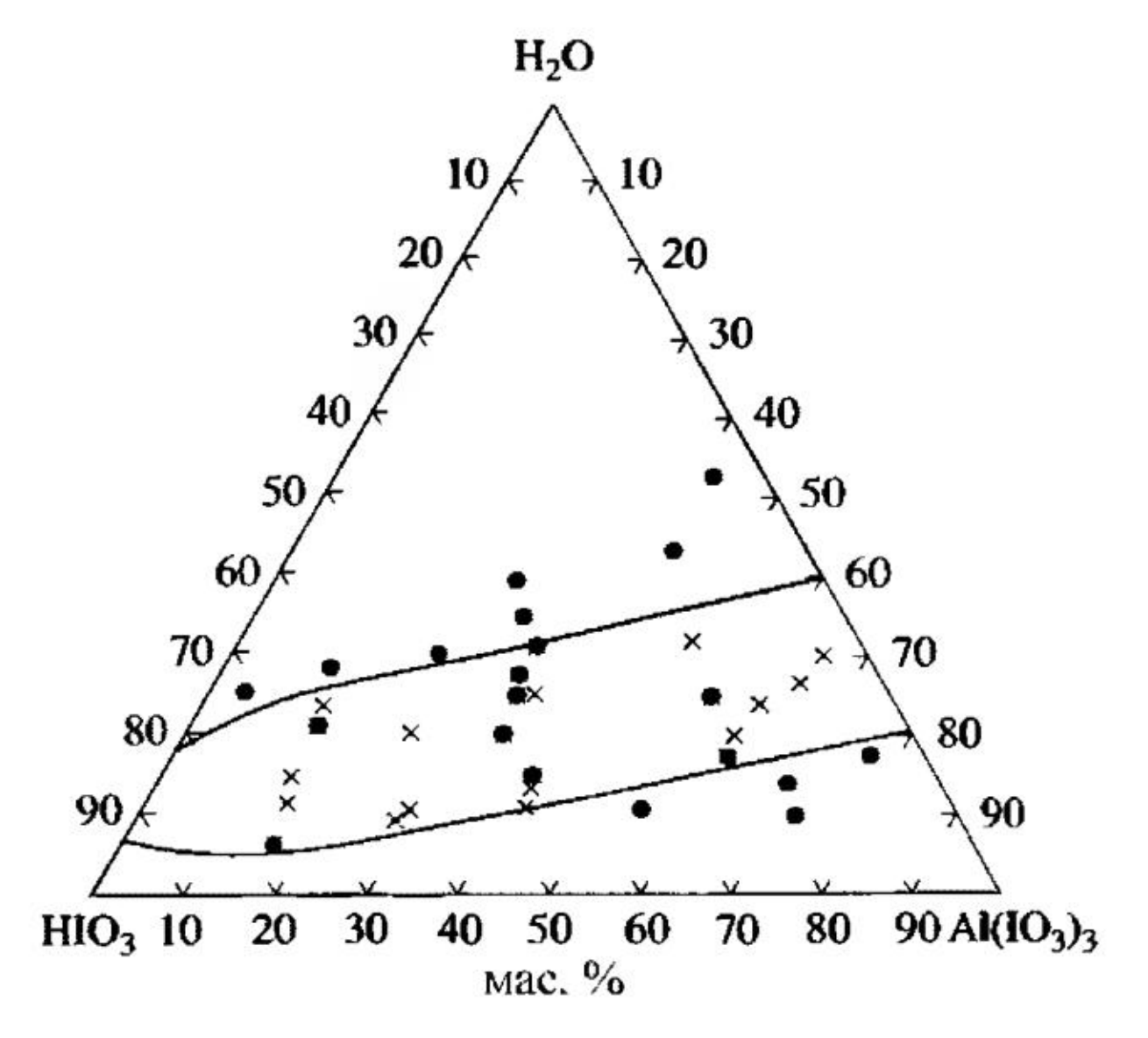


Рис. 10. Область стеклообразования в системе $Al_2(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O: • — кристалл, × — стекло

природу стекла [11, 29–31], можно предположить что непрерывность области стеклообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O обусловлена, по-видимому, взаимозаменой молекул воды и молекул иодноватой кислоты в полимерных структурах стеклообразующих составов, образованных посредством водородных связей между молекулами воды, входящими в первую координационную сферу иона алюминия, и молекулами иодноватой кислоты. Основанием для этого предположения является информация о геометрическом подобии в строении молекул воды и иодноватой кислоты и то обстоятельство, что энергия водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода групп IO_3^- ($H_2O \cdots IO_3^-$) близка к энергии водородных связей между молекулами воды ($H_2O \ldots H_2O$) и между молекулами кислоты ($HIO_3 \ldots HIO_3$) [31].

При исследовании стеклообразующей способности составов системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O было обнаружено интересное явление: вязкость стеклообразующих растворов с содержанием иодата алюминия выше 50 масс. %$Al(IO_3)_3$ при комнатной температуре резко возрастает с течением времени. Так, «свежесинтезированный» образец представляет собой высоковязкую, но текучую жидкость, которая через сутки затвердевает. В последующие дни твердость образца постепенно возрастает, о чем свидетельствует уменьшение степени вдавливания острого предмета в гладкую поверхность стекла. Таким образом, изменение вязкости, а затем и твердости образца, происходящее во времени у некоторых стеклообразующих расплавов и стекол системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O, скорее всего, можно объяснить тем, что формирование конечной структуры стекол продолжается и после затвердевания расплавов. Интересно понять, какого рода процессы определяют формирование структуры этих стекол.

Заключения о природе явления стеклообразования было сделано Г. Тамманом, путем моделирования свойств «настоящих» стекол на легкоплавких органических веществах с водородными связями [32].

В работе [33] при анализе результатов исследований упругих свойств силикатных стекол и легкоплавких органических веществ с водородными связями В. Тарасов использует выводы, сделанные Г. Тамманом. Он полагает, что моделирование упругих свойств стекол (сжимаемость, вязкость, скорость распространения звука в жидкости) с упругими свойствами органических высокомолекулярных ассоциатов основывается не только на том, что ассоциаты способны стекловаться, но, что не менее важно, и на подобии внутреннего строения (направленный

характер связей). Это сопоставление оказывается полезным с точки зрения выяснения особой роли, которую играют разветвленные и неразветвленные цепочечные структуры на свойства стекла. Например, рентгеноструктурные исследования этилового спирта показывают, что при T = –150 °C практически все молекулы переохлажденного C_2H_5OH соединены в цепи посредством обменных водородных связей между OH-группами, однако кривая распределения электронной плотности указывает на то, что при T = –75 °C образование цепей еще далеко не закончено, т. е. формирование структуры этилового спирта происходит во времени (в данном случае) с ростом температуры.

Было обнаружено, что незначительное количество воды в этиловом спирте весьма существенно повышает его вязкость (вязкость чистого этанола повышается почти на целый порядок при содержании воды всего в 0,6 %). Роль воды как вещества повышающего вязкость и способствующего переходу этанола в более устойчивое стеклообразное состояние сводится к тому, что молекулы воды «встраиваются» в алкогольные цепи и служат точками разветвления цепей, тем самым пространственно усложняя его структуру. Сетка жидкости становится более жесткой, сжимаемость падает (сжимаемость — это структурно-чувствительное свойство). Образование разветвляющейся сетки вызывает повышение вязкости и препятствует возникновению кристаллизации.

Принимая во внимание результаты исследований [32–33], можно предположить, что и в системе $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O формирование полимерных структур стеклообразующих составов с содержанием иодата алюминия выше 50 масс. % определяется процессом образования разветвляющейся сетки водородных связей, причем с течением времени степень разветвленности явно повышается, о чем свидетельствует возрастание вязкости, а затем и твердости образца. Поскольку в системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O по сравнению с системой $Al_2(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O не наблюдается изменение вязкости образцов после охлаждения во времени, есть основание полагать, что эффект возрастания вязкости в тройной системе, во-первых, связан с увеличением количества компонентов, а во-вторых, с подобием и в геометрии, и в силах связей молекул воды и иодноватой кислоты и между ними. Эта особенность, возможно, и есть причина возникновения разветвленности ассоциатов, состоящих из октаэдров алюминия, воды и иодноватой кислоты и ее фрагментов [8, 9], соединенных между собой водородными связями.

Литература

1. *Якимов М. А.* Химия и термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1977.
2. *Maroni V. A., Hathaway E. J.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 3049.
3. *Кириленко И. А., Виноградов Е. Е.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 3. С. 624.
4. *Кириленко И. А., Виноградов Е. Е.* Авторское свидетельство № 829555 от 14.01.1981.
5. *Кириленко И. А., Виноградов Е. Е.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. № 4. С. 893.
6. *Азарова Л. А., Виноградов Е. Е., Пахомов В. И.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 10. С. 2801.
7. Atlas of Termoanalytical Curval. Budapest, 1974.
8. *Баличева Т. Г., Петрова Г. А.* Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: ЛГУ, 1974.
9. *Pethybridge A. D., Prue J. E.* // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 2017.
10. *Дратовски М., Пачесова Л.* // Усп. хим. 1968. Т. 34. С. 537.
11. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Азарова Л. А., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 2119.
12. *Валяшко В. М., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии.1979. Т. 24. С. 2752.
13. *Лященко А. К., Иванов А. А.* // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.
14. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Валяшко В. М., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. С. 2760.
15. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Азарова Л. А., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 4. С. 1068.
16. *Глебовский Д. Н., Латышева А. В., Мюнд Л. А., Тарасов Б. П.* Молекулярная физика и биофизика водных систем. Л.: ЛГУ, 1973. С. 266.
17. *Dawber J. G.* // J. Chem. Soc. 1965. P. 4111.
18. *Dawber J. G.* // J. Chem. Soc. 1968. P. 1532.
19. *Илюхин В. В., Пахомов В. И.* // Коорд. химия. 1977. Т. 3. № 12. С. 1893.
20. *Rogers M. T., Henholz J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 278.
21. *Angell C. A., Bressel R. D.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3244.
22. *Angell C. A., Sare E. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 3. P. 1058.
23. *Hassuhe S.* // Z. Kristallogr. 1972. B. 135. № 3/4. S. 287.
24. *Шкловская Р. М., Архипов С. М., Кидяров Б. И.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 11. С. 3116.
25. *Кириленко И. А., Кудинов И. Б.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 8. С. 1377.
26. *Сорокина Н. И., Илюхин В. В., Калинин В. Р., Белов Н. В.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 2. С. 360.
27. *Шкловская Р. М., Архипов С. М., Кидяров Б. И.* // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 3. С. 1372.

28. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 5. С. 834.
29. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 417.
30. *Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Тростин В. Р.* // Докл. АН СССР 1988. Т. 298. № 1. С. 159.
31. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987.
32. *Тамман Г.* Стеклообразное состояние. М.; Л.: ОНТИ, 1935.
33. *Тарасов В.* Новые вопросы физики стекла. М.: Госстройиздат, 1959.
34. *Крестов Г. А., Новоселов Н. П., Перелыгин И. С.* и др. Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 286.

Глава 3

Стеклообразование в водно-сульфатных системах

В монографии Роусона [1] есть информация о безводных сульфатных стеклах, из которой следует, что гидросульфат калия $KHSO_4$ — единственно устойчивое безводное стекло, которое можно получить в ощутимых количествах (20–50 г). Стеклообразующая способность гидросульфата калия, по мнению авторов, по-видимому, обусловлена возможностью деформации изолированных сульфат ионов несимметричным полем, возникающим под действием сильно поляризованных ионов H^+, с одной стороны, и слабо поляризованных ионов K^+ — с другой. Следует отметить, что подобная гипотеза была выдвинута для объяснения стеклообразования и в безводных нитратных системах.

Образование безводных сульфатных стекол, согласно [1], возможно лишь в бинарных или многокомпонентных системах. Было изучено большое количество двойных и тройных систем, содержащих сульфаты K_2SO_4, Tl_2SO_4, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ и установлено, что во многих из них можно получить вполне устойчивые стекла. Однако в двойных системах из Na_2SO_4 и Li_2SO_4, а также в других системах, состоящих только из сульфатов щелочных металлов, стекла не получены. На основании полученных результатов авторами было сделано предположение о том, что стеклообразование в безводных сульфатных системах возможно в том случае, когда ионные потенциалы катионов заметно отличаются друг от друга. Отмечается, что ИК-спектры этих стекол содержат полосы поглощения, частоты которых соответствуют нормальным частотам колебаний ионов SO_4^{2-}, что свидетельствует о существовании в стеклах ионов, присутствующих также в кристаллических сульфатах. Механизм стеклообразования в этих системах пока не ясен.

Первое упоминание о стеклообразующей способности серной кислоты и водных растворов некоторых ее солей встречается в работе [2]. В работе [3] определены границы областей стеклообразования

и температуры стеклования стеклообразующих составов в ряде бинарных водно-электролитных систем, в том числе и в системе $Mg(SO_4)_2$ — H_2O. При исследовании процессов криокристаллизации водных растворов ряда солей (в том числе и сульфатов) в области низких температур обнаружено явление стеклообразования и установлены составы отдельных стеклообразующих растворов [4, 5].

1. Система $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O

Высокая растворимость сульфата алюминия в воде 36,4 масс. % $Al_2(SO_4)_3$ при температуре 20 °С, рост растворимости соли с температурой, а также особо прочная связь иона алюминия с молекулами воды (ΔH = 195,5 ккал/г-ион [6]) и упоминание в литературе о склонности водных растворов сульфата алюминия к стеклообразованию [2–5] послужили основанием для детального исследования этой системы на предмет стеклообразующей способности ее составов.

Согласно данным по растворимости [41], система $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O относится к простому эвтектическому типу с наличием одного кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Известно, что в разбавленных водных растворов сульфата алюминия образуются внешнесферные комплексы $[Al(H_2O)_n]SO_4^+$, а в концентрированных появляются внутрисферные комплексы $[Al(H_2O)_5SO_4]^+$ [7].

Таблица 1. Свойства водных растворов сульфата алюминия

$Al_2(SO_4)_3$ Масс. %	$Al_2(SO_4)_3$ Мол. %	pH	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$\eta \cdot 10^3$, Н·с/м²	$\varkappa$, См·м⁻¹	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	$\eta \cdot 10^3$, Н·с/м²	$\varkappa$, См·м⁻¹	E_η, кДж/моль	$E_\varkappa$, кДж/моль	$\frac{E_\eta}{E_\varkappa}$
25° С						50° С					
3,13	0,16	2,3	1,035	1,12	1,613	1,012	0,597	2,105	20,2	8,50	2,38
6,04	0,32	2,0	1,068	1,36	2,679	1,048	0,695	3,553	21,4	9,04	2,37
9,45	0,53	1,75	1,110	1,93	3,570	1,085	0,925	4,872	23,5	9,95	2,36
12,07	0,71	1,55	1,141	2,44	3,992	1,117	1,15	5,598	24,1	10,8	2,22
14,69	0,87	1,40	1,176	3,17	4,214	1,152	1,44	6,107	25,3	11,9	2,13
17,05	1,05	1,25	1,203	4,21	4,223	1,180	1,82	6,335	26,8	13,0	2,07
19,31	1,23	1,05	1,234	5,95	4,068	1,208	2,41	6,323	28,9	14,1	2,05
22,06	1,45	0,95	1,268	8,96	3,700	1,251	3,43	6,084	30,7	16,9	1,93
22,98	1,54	0,875	1,282	10,5	3,539	1,261	3,96	5,942	31,2	16,6	1,88
23,75	1,61	0,85	1,293	11,8	3,398	1,272	4,33	5,803	32,3	17,1	1,88
25,01	1,70	0,80	1,311	14,4	3,124	1,294	5,17	5,489	32,8	18,0	1,81
26,29	1,84	0,75	1,328	18,0	2,865	1,306	6,12	5,238	34,5	19,3	1,79

Вопрос о вхождении аниона в ближнее окружение катиона долгое время был спорным.

В работе [8] на основании анализа экспериментальных данных по результатом измерения плотности, вязкости, электропроводности и pH водных растворов сульфата алюминия в широкой области концентраций при температурах 25 и 50 °С выделяются концентрационные зоны с различной структурой и обсуждается влияние гидролиза, комплексообразования и полимеризации на свойства этих растворов и их спектральные характеристики.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные, полученные в работе [8]. Плотность растворов увеличивается с ростом концентрации $Al_2(SO_4)_3$ практически линейно, а pH при этом падает.

На рис. 1 а, б представлены изотермы вязкости и электропроводности водных растворов сульфата алюминия при разных температурах. Изотермы удельной электропроводности характеризуются максимумами. В работах [9, 10] показано, что концентрациям максимума на изотермах удельной электропроводности соответствует переходная область. При этих концентрациях происходит изменение структуры раствора от водоподобной, где она строится на основе трехмерной сетки водородных

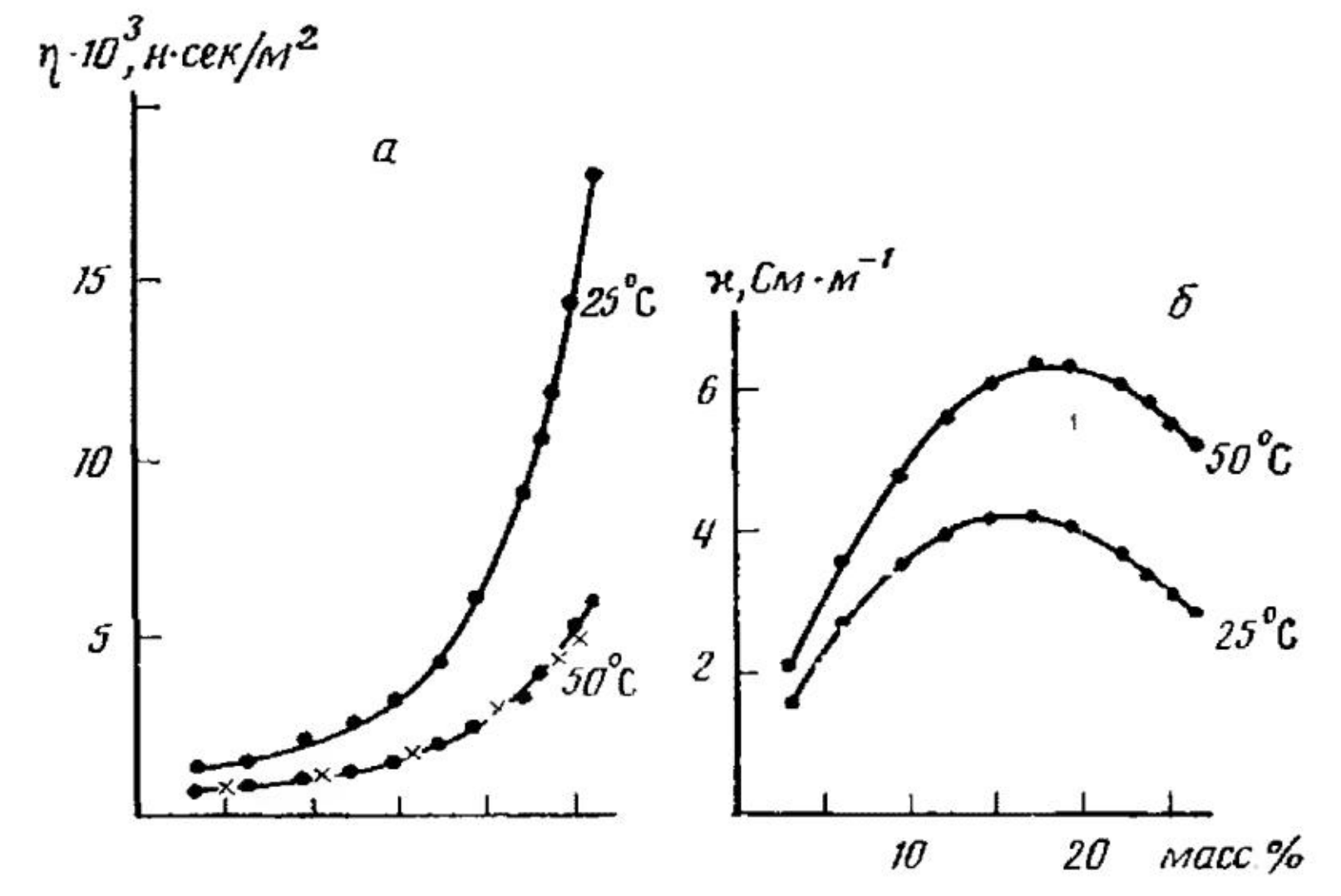


Рис. 1. Изотермы вязкости (а) и удельной электропроводности (б) водных растворов $Al_2(SO_4)_3$

связей жидкой воды, к расплавоподобной, где могут существовать полимерные формы, образуемые как ионами, так и молекулами воды.

О характере связей в концентрированных водных растворах сульфата алюминия можно судить по спектральным характеристикам сульфат-иона. Анализ ИК- и КР-спектров водных растворов сульфата алюминия при различных концентрациях показывает, что расщепления полос симметричных валентных колебаний сульфат-иона не происходит.

Из рис. 2 а, б видно, что в спектрах водных растворов сульфата алюминия и кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ имеется один и тот же набор полос с близкими частотами.

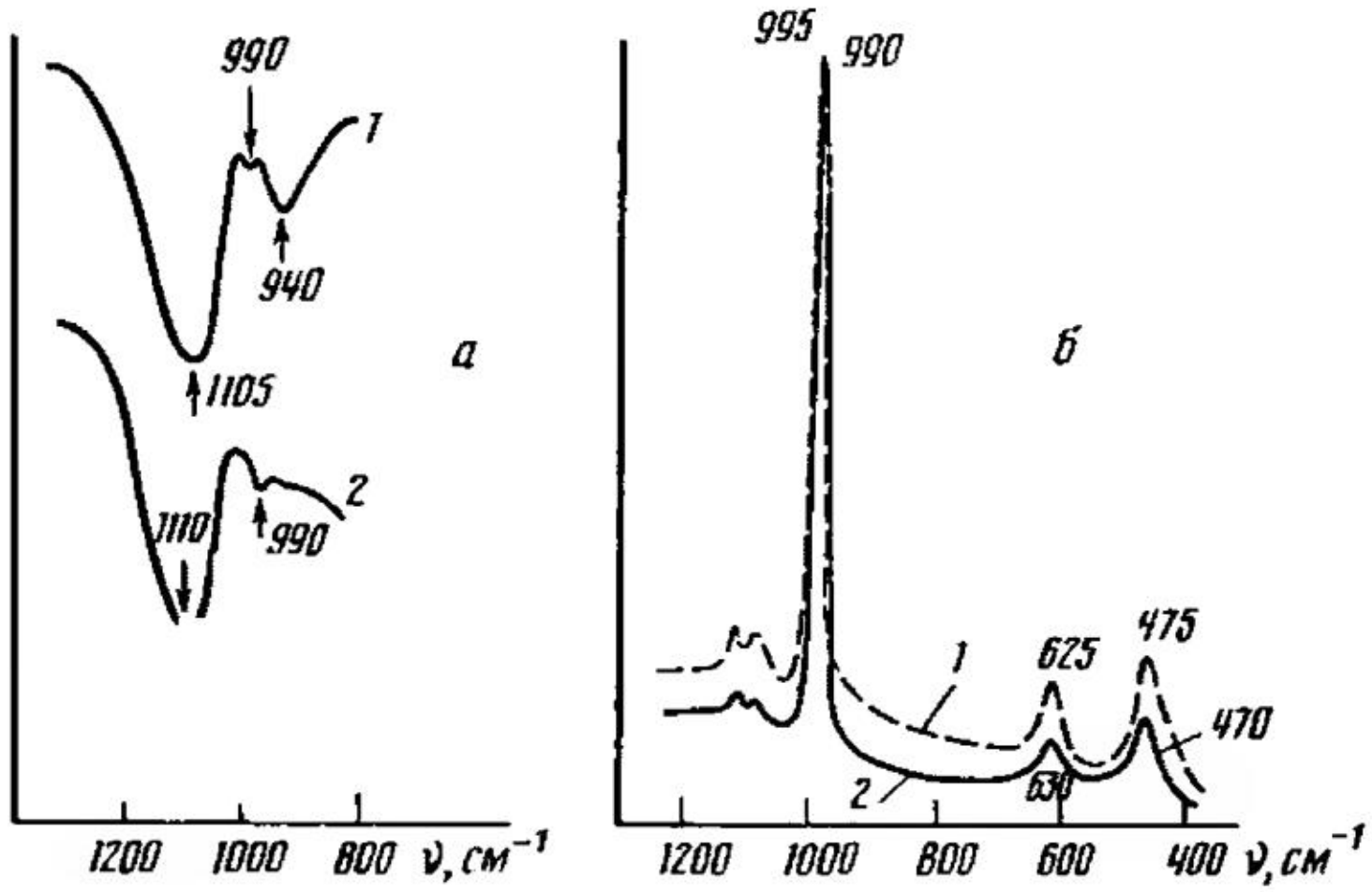


Рис. 2. ИК (а) и КР (б) спектры кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (1), 20 мас. % $Al_2(SO_4)_3$ водного раствора сульфата алюминия

Так как в полученных спектрах (рис. 2а) расщепление полос ν_3 не наблюдается, то можно полагать, что и в кристаллогидрате состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, и в концентрированных водных растворах сульфата алюминия SO_4^{2-} ионы не входят в ближнее окружение иона алюминия. Следовательно в этих растворах внутрисферные комплексы не образуются.

На рис. 3 показаны энергии активации вязкости (E_η) и электропроводности (E_χ) для растворов сульфата алюминия, рассчитанные по уравнению Аррениуса [6] в интервале температур 25–50 °С. Из рисунка

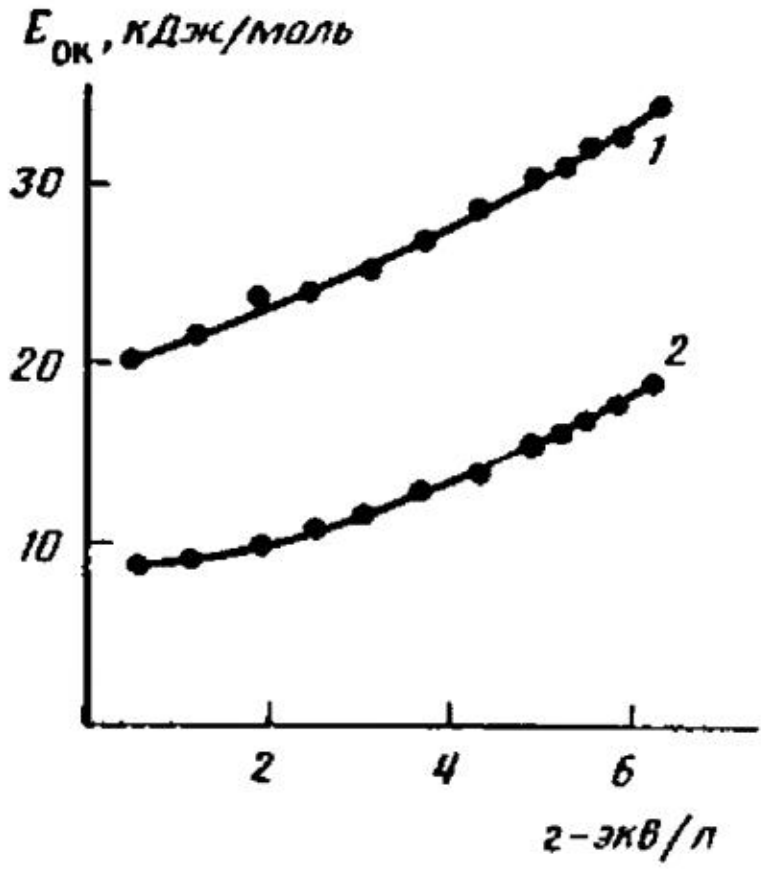


Рис. 3. Энергии активации вязкости (1) и электропроводности (2) водных растворов $Al_2(SO_4)_3$

видно, что E_η и E_χ симбатно увеличиваются с ростом концентрации сульфата алюминия, причем E_η примерно в два раза больше E_χ (отношение $E_\eta/E_\chi \sim 2$ и несколько уменьшается при увеличении концентрации соли). Для сравнения в нитратах отношение $E_\eta/E_\chi \sim 1$.

Подобное резкое возрастание E_χ с ростом концентрации соли обычно имеет место в растворах стеклообразующих систем, например, $Mg(NO_3)_2$ — H_2O, HIO_3 — H_2O, где явление стеклообразования связывается с процессом полимеризации за счет водородных связей. Известно [2, 3], что система $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O — стеклообразующая и в концентрированных растворах сульфата алюминия в области стеклообразования, по-видимому, по аналогии с нитратными и иодатными системами, можно предположить возможность образования полимерных структур типа: А—H_2O—К—OH_2—А—H_2O—К (где К — катион, А — анион). Образование таких структур, очевидно, не связано с вхождением аниона в ближнее окружение катиона, о чем свидетельствуют результаты исследования ИК-спектров.

Изучение свойств водных растворов сульфата алюминия в широкой области концентраций позволяет выделить две структурные зоны. В первой из них (до 1 мол. % $Al_2(SO_4)_3$ при 25 °С) существует исходная упорядоченность жидкой воды. Во второй зоне, где структура воды разрушена, могут образовываться: внешне-внешнесферные ($K \cdot nH_2O \cdot A$) и внешнесферные комплексы ($K \cdot OH_2 \cdot A$), а также полимерные цепочки за счет связей А—H_2O—К—OH_2—А—H_2O—К. Образования внутрисферных комлексов не происходит. Переходная

область между этими двумя зонами соответствует концентрации максимума на изотермах удельной электропроводности 1 мол. % $Al_2(SO_4)_3$ при 25 °С.

Границы области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O установлена нами по прозрачности растворов, замороженных в жидком азоте по методике [3]. Гомогенные растворы сульфата алюминия получены в интервале концентраций от 0 до 2,2 мол. % $Al_2(SO_4)_3$. При замораживании в жидком азоте растворы с содержанием соли выше 1,7 мол. % $Al_2(SO_4)_3$ (нижняя граница) застывали в прозрачные стекла. Для получения информации о стеклообразующей способности образцов с большим содержанием сульфата алюминия были приготовлены гетерогенные смеси из кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_2 \cdot 18H_2O$ и воды. Приготовленные навески переносили в кварцевые ампулы, которые откачивали, запаивали и помещали в муфельную печь. При нагревании до 160–170 °С гетерогенные смеси превращались в гомогенные, прозрачные расплавы. Верхняя концентрационная граница области стеклообразования в данной системе установлена по прозрачности этих расплавов, замороженных в жидком азоте, и соответствует составу 3,3 мол. % $Al_2(SO_4)_3$. Гомогенные расплавы с большим содержанием сульфата алюминия при охлаждении в жидком азоте кристаллизовались. Таким образом, были установлены границы области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, которые простираются от 1,7 до 3,3 мол. % $Al_2(SO_4)_3$. Подробности изложены в работе [11].

Однако в ходе работы было обнаружено, что при дегидратации кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, который сам стекла не образует (это доказано его плавлением в запаянной ампуле с последующим охлаждением), можно получить стеклообразный сульфат алюминия в некотором интервале концентраций, при этом совершенно неожиданным оказалось, что полученные стеклообразные образцы при комнатной температуре являются твердыми. Следовательно, T_g этих образцов намного выше комнатной температуры.

Получен патент на способ получения стеклообразного сульфата алюминия [12].

Синтезированные стеклообразные образцы прозрачны, бесцветны, негигроскопичны и имеют характерный раковистый излом. При дегидратации $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, начиная с состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, получен стеклообразный продукт, который в течение ~ 12 ч кристаллизуется. Стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, где n = 10–13, — прозрачны и стабильны

к кристаллизации. Наиболее стабильны составы с n = 11, 12. Стекла состава с n = 10 молекул воды получаются крайне трудно и они менее стабильны. Получить стеклообразный сульфат алюминия с содержанием воды менее чем десять молекул воды на одну молекулу сульфата алюминия не удалось.

Таким образом, установлено, что в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O существуют две области стеклообразования: границы первой области стеклообразования простираются от состава 1,7 до 3,3 мол. % $Al_2(SO_4)_3$, что соответствует соотношению между компонентами от $Al_2(SO_4)_3 \cdot 58H_2O$ до $Al_2(SO_4)_3 \cdot 29H_2O$, и вторая область находится в интервале концентраций от 6,7 до 9 мол. % $Al_2(SO_4)_3$ и соответствует соотношению между компонентами от $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ до $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$. При этом следует отметить, что стеклообразующие составы первой области стеклообразования при комнатной температуре — жидкости с разной степенью вязкости, в то время как стеклообразующие составы второй области — твердые образцы с характерным раковистым изломом.

Как и для всех известных водно-электролитных стекол и стеклообразующих растворов и расплавов, так и для стеклообразующих составов системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, T_g зависит от содержания воды в их составе (с ростом концентрации соли T_g возрастает). Так, согласно [14], T_g стеклообразующего состава с концентрацией 2,2 мол. % $Al_2(SO_4)_3$, принадлежащего первой области стеклообразования, соответствует — 95 °C (этот состав при комнатной температуре — истинный раствор), а для стеклообразующих составов второй области стеклообразования T_g значительно выше и лежит в интервале температур от 25 до 80 °C [13].

Учитывая высокие значения T_g стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, можно предположить, что они могут быть использованы как новые оптически прозрачные среды. Для проверки этого предположения необходимо провести исследования термических свойств этих стекол, а также стекол, легированных различными добавками.

На рис. 4 представлена дифференциальная кривая ДТА (состав $Al_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O$), на которой для наглядности сделаны температурные отметки, спроецированные с кривой нагревания. Вид кривой типичен для стекол второй области стеклообразования. Следует отметить, что вариация скорости нагревания от 1 до 5 град/мин существенно не влияет на характер кривой. При первом нагреве образца до 100 °C на кривой нагревания имеются три четко выраженных эффекта: слож-

ный эндоэффект T_g с началом при 36 и перегибом при 50 °С, экзоэффект кристаллизации с максимумом при 75 °С и эндоэффект плавления, соответствующий 84 °С.

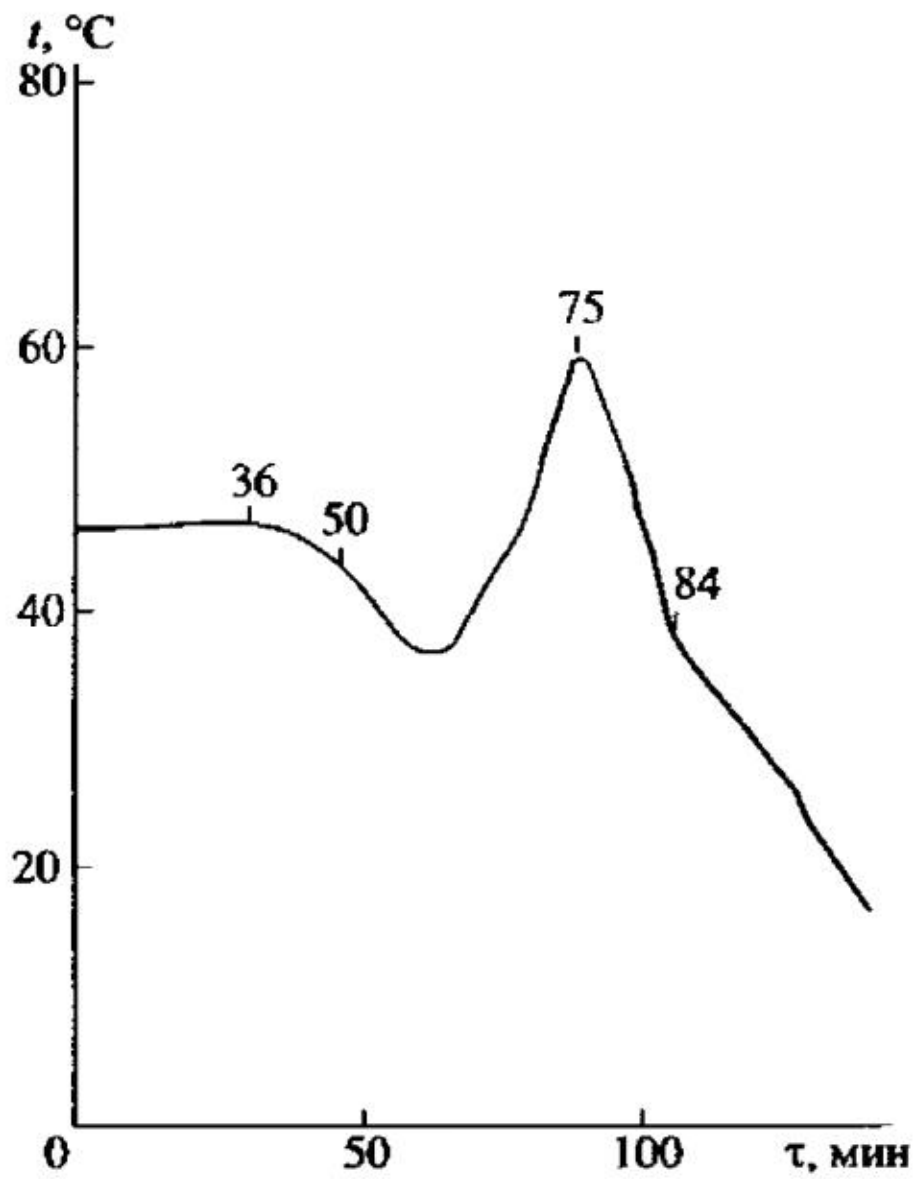


Рис. 4. Кривая нагревания стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O$

Убыли массы образца на термогравиграмме до 100 °С не наблюдается. При изъятии из печи тигля с исследуемым веществом видно, что оно не претерпело никаких изменений (мелкораздробленные, прозрачные кусочки стекла сохранили внешний вид). При повторном нагреве этого же образца перегиб, отвечающий температуре 50 °С, исчезает, а экзоэффект кристаллизации резко уменьшается. После нагревания образца этого же состава до температуры 125 °С продуктом в тигле наблюдается «безеобразное» вещество (РФА показывает, что это кристаллическое вещество). Кривая нагревания представляет собой такую же картину, что и на рис. 5, только начавшийся при 84 °С эндоэффект плавления переходит в эндоэффект разложения, сопровождающийся потерей воды, о чем свидетельствует кривая убыли массы образца на термогравиграмме.

Вследствие того, что в состав стеклообразного сульфата алюми-

ния входит летучий компонент вода, наблюдение перехода стекло—расплав возможно лишь в замкнутом объеме. Для проведения такого эксперимента размельченные кусочки стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ помещали в толстостенную запаянную кварцевую ампулу. Нагревание проводили в «бомбе» по методике [15]. Установка позволяет наблюдать за образцом в ходе его нагревания, при этом возможно вращение печи. Скорость нагрева 5 град/мин. Отмечено, что в интервале температур 20–75 °С при вращении печи кусочки стекла свободно перемещались внутри ампулы. Начиная с 75 °С кусочки слипаются, мутнеют, но не теряют форму. Начиная с 140 °С идет постепенная потеря формы, кусочки медленно плавятся, переходя в жидкотекучее состояние. При 146 °С в ампуле наблюдается прозрачный расплав. При охлаждении расплава в режиме естественного охлаждения образуется прозрачное стекло.

Эксперимент показывает, что термические свойства стекол второй, более концентрированной области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, зависят от условий термообработки. Наличие на кривой нагревания (рис. 5) кроме эндоэффекта T_g при 36 °С второго эндоэффекта при 50 °С можно, на наш взгляд, объяснить либо эффектом релаксационного перехода, характерного для полимеров [16], либо эффектом плавления, соответствующего температуре ликвидуса метастабильной диаграммы состояния системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O [17]. При повторном нагреве второй эндоэффект исчезает, и резко уменьшается интенсивность экзоэффекта кристаллизации. При третьем нагреве на кривой нагревания присутствует только эффект T_g. Все это свидетельствует о стабилизации системы в ходе термообработки. Следовательно, первые два нагрева образца можно рассматривать как термообработку, после которой стабильность стекла к кристаллизации возрастает. Результаты исследования перехода стекло—расплав в замкнутом объеме в совокупности с данными термического анализа стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O могут служить практической рекомендацией для выбора режима термообработки этих стекол в случае их использования для прикладных целей.

Введение в стекло состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 11{,}5H_2O$ ионов никеля и кобальта в виде их сульфатов в количестве до 0,3 масс. % приводит к получению прозрачных, окрашенных, соответственно, в светло-зеленый и розовый цвета, негигроскопичных стекол. Исследование термических свойств этих стекол показало, что присутствие ионов никеля и кобаль-

та в сульфатном стекле повышает их T_g, $T_{кр}$, $T_{пл}$, соответственно, от чистого сульфата алюминия до 60–65, 90–95, 100–105 °С.

Проведено исследование по легированию стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ – H_2O рядом органических соединений (производных пиридина) в количестве 0,02 мас. %. Температура синтеза 125–130 °С. Полученные таким образом стекла прозрачны и окрашены в светло-зеленый, желтый и светло-розовый цвета. При исследовании их термических свойств обнаружено, что кривые нагревания этих стекол практически не отличаются по характеру от кривой нагревания, представленной на рис. 5, но значения Tg, Ткр., Тпл. (в пределах 10 °С) для этих стекол выше, чем стекол системы $Al_2(SO_4)_3$ – H_2O.

Полученные таким образом стекла прозрачны и окрашены в светло-зеленый, желтый и светлорозовый цвета. При исследовании их термических свойств обнаружено, что кривые нагревания этих стекол практически не отличаются по характеру от кривой нагревания, представленной на рис. 5, но значения T_g, $T_{кр}$, $T_{пл}$ (в пределах 10 °С) для этих стекол выше.

В работе [18] A. Hruby предлагает простой метод оценки стеклообразующую способность расплава на основе данных термического анализа. В этой работе оценивается стеклообразующая способность халькогенидных стекол по данным ДТА. Считается, что стеклообразующая способность K_{gl} пропорциональна термической стабильности стекла и ее можно рассчитать, зная T_g, $T_{пл}$, $T_{кр}$ (где T_g — температура стеклования, $T_{пл}$ — температура плавления, $T_{кр}$ — температура кристаллизации). Для высокополимерных стекол $T_{кр}$ и $T_{пл}$ почти совпадают. Простое соотношение дает числовое значение стеклообразующей способности:

$$K_{gl} = \frac{T_{кр} - T_g}{T_{пл} - T_{кр}}.$$

Согласно [18], установлено, что при значениях $K_{gl} = 0{,}5$ стекло легко получается охлаждением расплава на воздухе, а при значениях $K_{gl} > 1$ можно говорить о высокомолекулярном полимерном типе строения стеклообразующего расплава.

Проведены расчеты стеклообразующей способности стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O по аналогии с расчетами, сделанными в работе [18]. Для стекла состава

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 11{,}5H_2O$ (рис. 5) стеклообразующая способность количественно равна:

$$K_{gl} = \frac{75-36}{84-75} = 4{,}3.$$

Согласно выводам работы [18], стекло с таким показателем K_{gl} легко получается и является высокомолекулярным полимером. И действительно, стекла второй области стеклообразования рассматриваемой системы получаются легко в режиме естественного охлаждения.

Очевидно, что причина существования двух областей стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и разных агрегатных состояний стеклообразующих составов для этих областей зависит от характера связей (и не только водородных), определяющих строение стекол.

При исследовании спектров КР стекол состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, где n = 10–14 было обнаружено расщепление полосы симметричных валентных колебаний SO_4^{2-}-иона.

На рис. 5 представлены спектры КР стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ (а) и для сравнения спектр кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (б), в котором расщепление полосы SO_4^{2-} не наблюдается. Расщепление полосы симметричных валентных колебаний SO_4^{2-}-иона в спектре стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ свидетельствует о вхождении SO_4^{2-}-иона в первую координационную сферу иона Al^{3+}.

Таким образом, очевидно, что в строении стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, наряду с ранее перечисленными связями типа К—nH_2O—А, появляется новая сильная связь К—А, что и может, по-видимому, служить объяснением высоких значений T_g стекол этой области.

Вопросам строения водных растворов электролитов уделяется большое внимание. Однако традиционные методы исследования веществ, находящихся в жидком и аморфном состоянии (такие как ИК-, КР-спектроскопии, электропроводность, вязкость), дают лишь косвенные сведения о их строении и не позволяют оценить структуру в целом. В этом плане весьма перспективными являются дифракционные методы, дающие прямую информацию о строении вещества. Среди них широкое развитие получил метод дифракции рентгеновских лучей, позволяющий оценивать структуру вещества в конденсированном состоянии [19].

Следует отметить, что водно-электролитные стеклообразующие растворы, расплавы и стекла, по сути дела, есть не что иное, как высококонцентрированные водные растворы электролитов. Поэтому использование явления стеклообразования позволяет расширить доступную для традиционных исследований область гомогенных растворов, ограниченную растворимостью электролита. Это открывает возможность для исследования строения и свойств высококонцентрированных растворов в широкой области концентраций без варьирования температуры и давления.

Исходя из вышесказанного, стекла второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O (они же высоконцентрированные водные растворы сульфата алюминия) стали первыми объектами рентгеноструктурного исследования по методике, отработанной на растворах [20].

Результаты этих исследований подробно описаны в работах [21, 22].

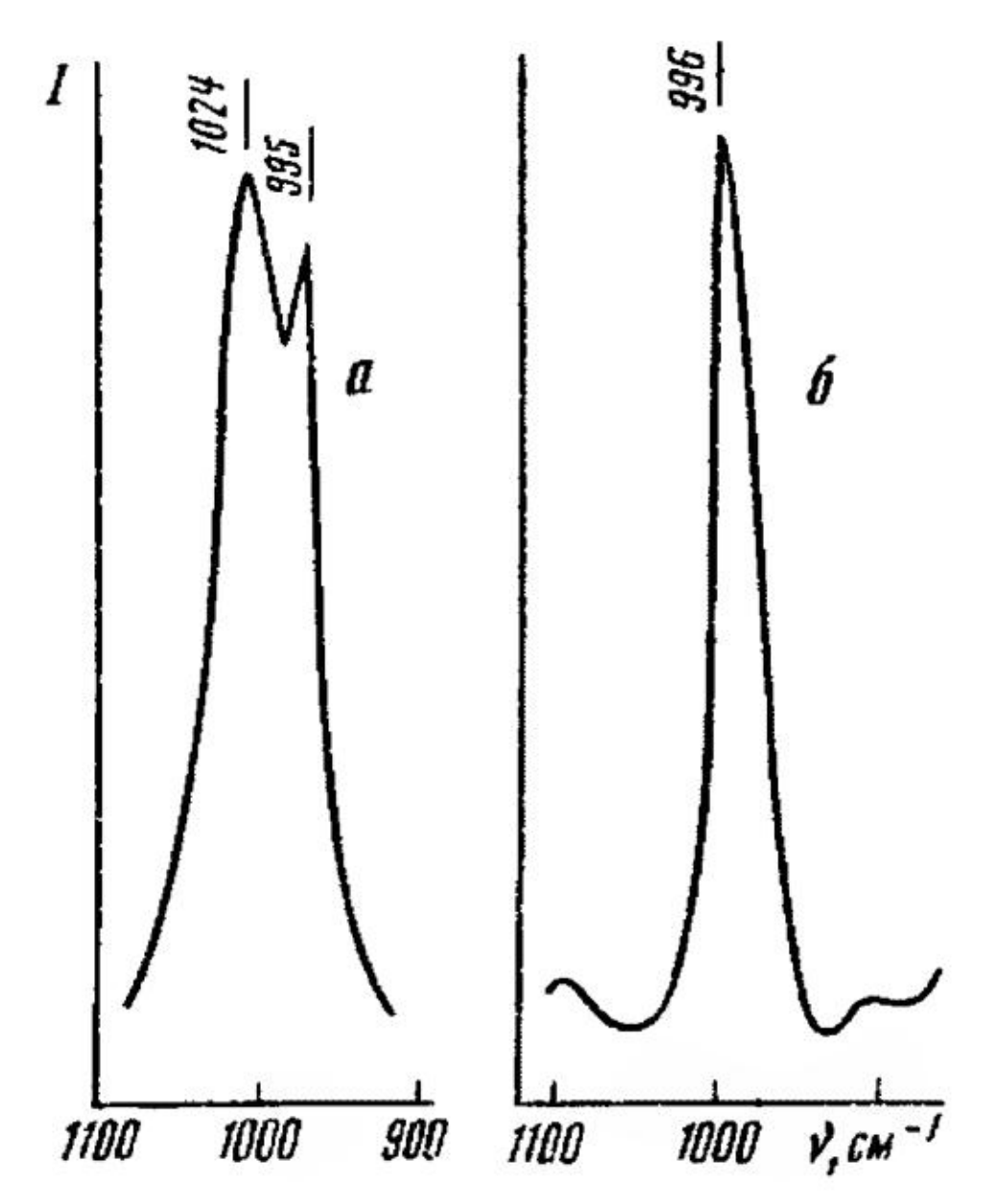


Рис. 5. Спектры КР для стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ (а); $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (б)

Экспериментальные кривые интенсивности $I_{(s)}$ и нормированные корреляционные функции $G_{(R)}$ для составов $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ представлены на рис. 6 а, б. Для получения детальной информации о структуре стекла состава с $n = 12H_2O$ по уравнению [23] рассчитаны теоретические модельные функции I_s и G_r. Параметры структуры стекла состава с $n = 12H_2O$ сведены в табл. 2, а на рис. 7 в дан фрагмент структурной единицы стекла (фактор рассогласования 7 %).

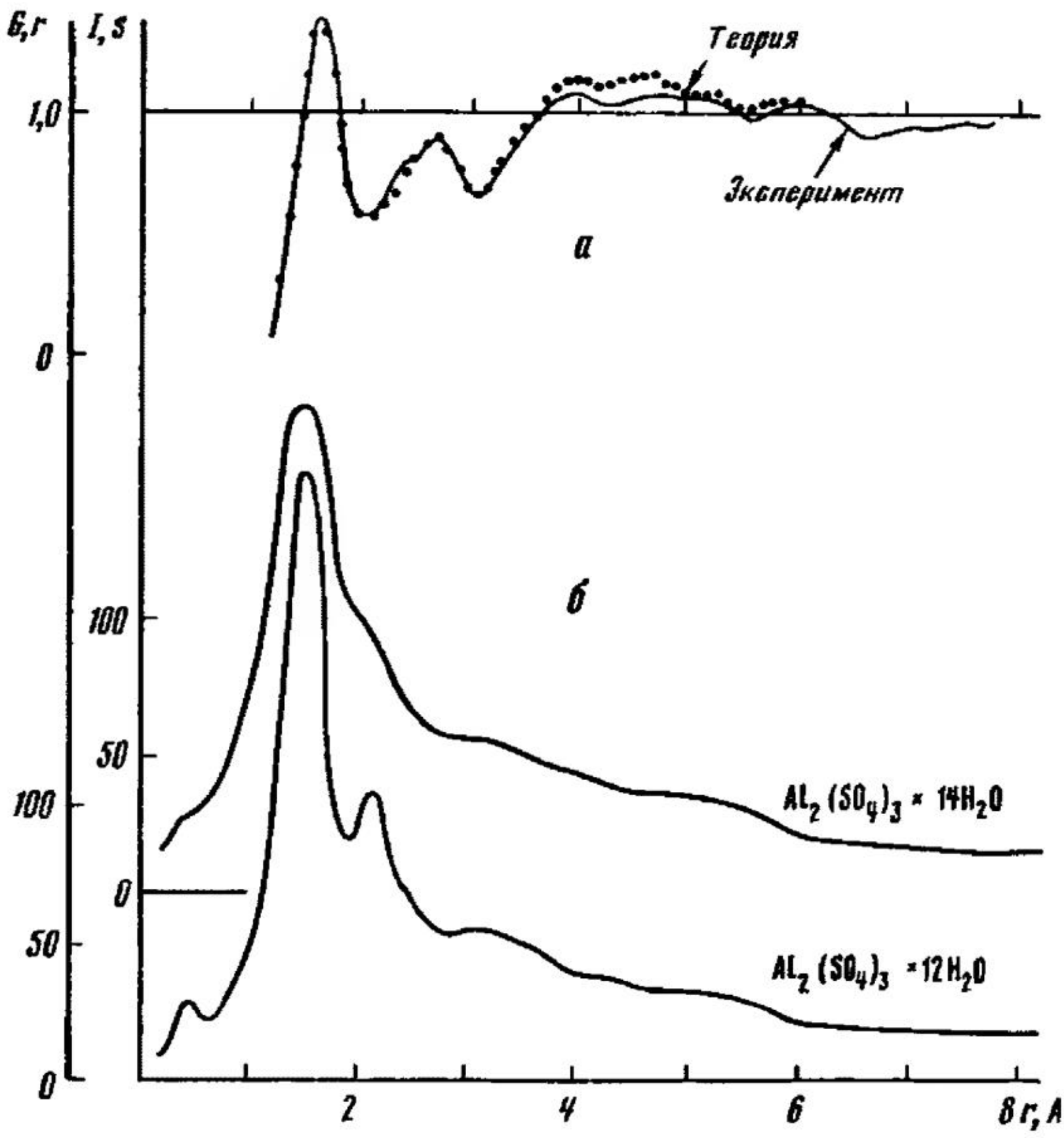


Рис. 6. Экспериментальные кривые интенсивности I_s (а) и нормированные корреляционные функции G_r (б)

Согласно полученным результатам исследования, ближнее окружение иона Al^{3+} состоит из четырех молекул воды и двух ионов SO_4^{2-}. Один ион SO_4^{2-} является мостиковым, соединяющим два иона Al^{3+}, два других иона SO_4^{2-} — концевые.

В работах [7, 8] методами РСА и КР-спектроскопии установлено, что в концентрированных водных растворах сульфата алюминия ион Al^{3+} окружен шестью молекулами воды и образуются внешне-внешнесферные комплексы (К—H_2O—H_2O—А) и внешнесферные комплексы (К—H_2O—А), т. е. в отличие от стекол состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (где n = 11–14), вхождение SO_4^{2-}-иона в первую координационную сферу алюминия не происходит.

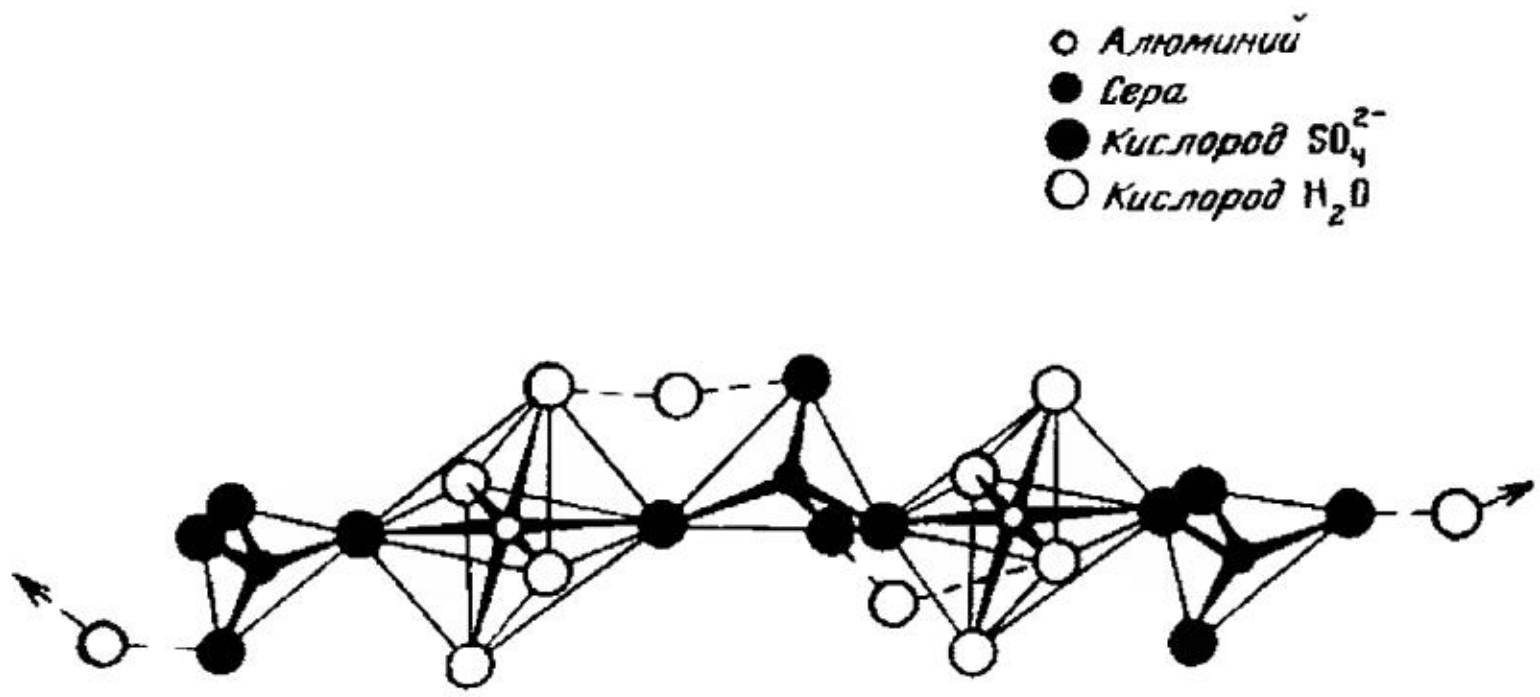


Рис. 7. Структурный фрагмент стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$

Таблица 2. Набор межатомных расстояний в фрагменте стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$

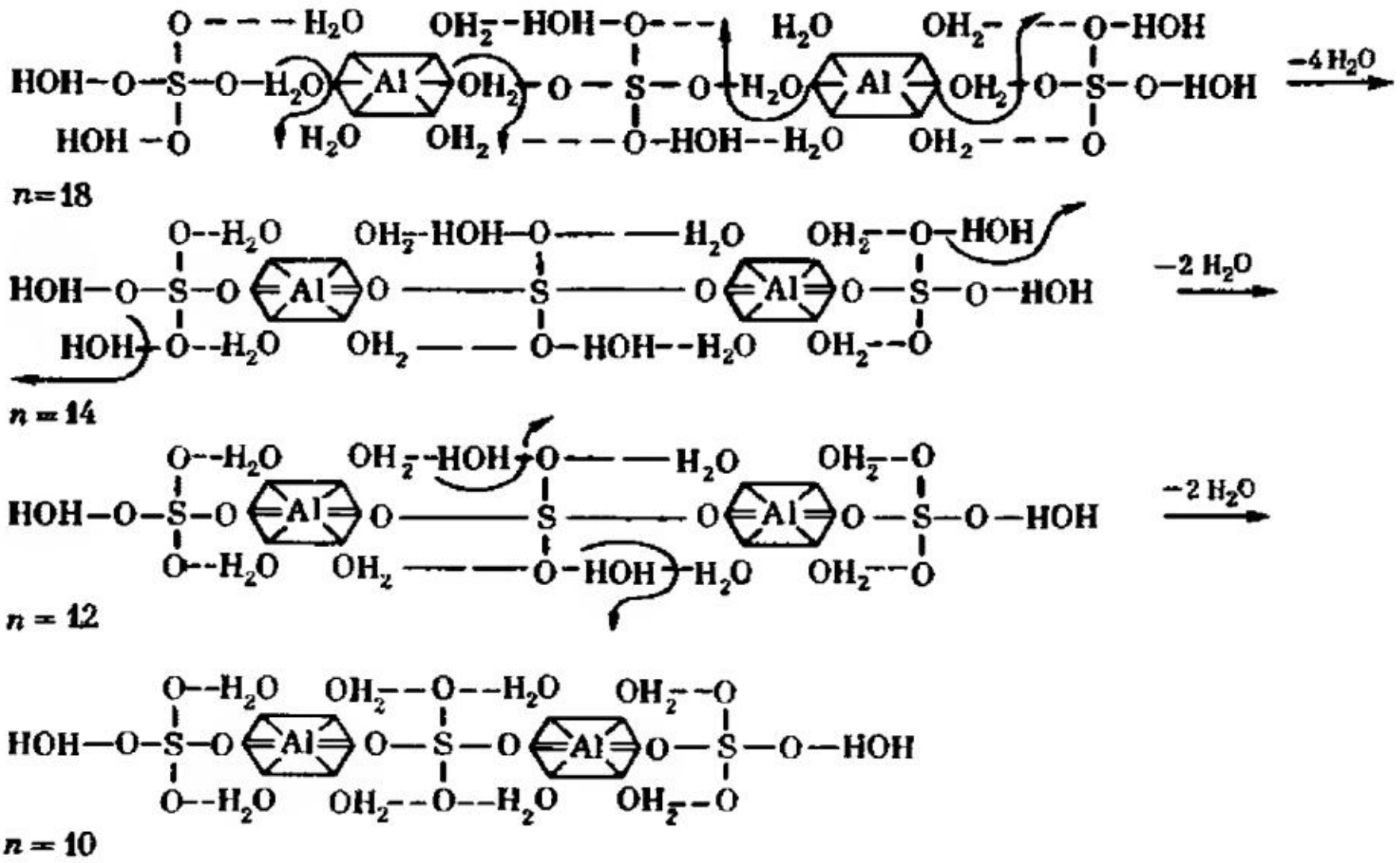
Катион	r, Å	Число связей	Анион	r, Å	Число связей
$r_{2Al^{3+}-H_2O}$	2,1	8	$r_{S-O_{1,3}}$	1,5	6
$r_{2Al^{3+}-O_{SO_4^{2-}}}$	2,3	4	$r_{S-O_{2,4}}$	1,65	6
$r_{2Al^{3+}-S_{SO_4^{2-}}}$	3,9	4	$r_{O_{1,3}-H_2O}$	2,8	4
			$r_{H_2O_{Al^{3+}}-O_{1,3\,SO_4^{2-}}}$	4,7	2

На экспериментальной кривой интенсивности I_s стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$ — наблюдается изолированный максимум при $S_i = 0{,}5\ A^{-1}$. Известно [23], что информацию о дальнем порядке в структуре исследуемого стекла можно получить из анализа дифракции рентгеновских лучей в области малых углов ($S < 1\ Å^{-1}$). Используя выражение $R_m = 7{,}73/5 + 0{,}3$, можно рассчитать, что пик $S_i = 0{,}5\ Å^{-1}$ соответствует расстоянию ~ 16 Å, т. е. длине фрагмента (рис. 7).

При исследовании стеклообразования в ряде систем из нитратов и иодатов сделано предположение о полимерной природе этого явления. На этом основании проведен анализ малоуглового пика S_i по его полуширине [24], который позволил оценить длину полимерной цепи L_s и количество элементарных звеньев для состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, где n = 10–12 (для состава с n = 14 это невозможно из-за неразрешенности малоуглового пика). Расчет показал, что стекло состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ представляет собой полимер с длиной цепи L_s — 75 Å, состоящий из 4–5 элементарных звеньев размером ≅16 Å. Кстати, о полимерной природе стекла состава $Al_2(SO_4)3 \cdot 11{,}5\ H_2O$, уже ранее было сделано предположение по величине показателя K_{gl}, рассчитанного по данным результатов термического исследования этого состава.

Наличие малоугловых максимумов на дифракционной кривой растворов ряда водно-электролитных систем до сих пор не имело объяснений. Анализ литературных данных [25] показал, что в системах, склонных к стеклообразованию, такой максимум присутствует, поэтому, принимая во внимание это обстоятельство, а также выводы, сделанные в данной работе, представляется возможным связать наличие малоуглового пика с процессом полимеризации, обусловливающим стеклообразование.

На основании результатов исследования, полученных методом дифракции рентгеновских лучей стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, и выводов, сделанных по результатам спектров КР кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)3 \cdot 18H_2O$ и стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, можно, по-видимому, предположить, что перераспределение связей внутри фрагмента и между фрагментами при переходе от состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ к составу $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ представить с помощью следующей схемы возможных структурных перегруппировок:



Из схемы следует, что переход от кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ к стеклу состава с $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ сопровождается возникновением сильной связи К—А. Следовательно, стеклообразование в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, по-видимому, можно объяснить одновременным присутствием в фрагментах структуры трех типов связи: К—H_2O—H_2O—А, К—H_2O—А, К—А, причем первые два вида имеются и в строении концентрированных водных растворов, и в структуре кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, в то время как связь К—А присутствует только в строении стеклообразующих составов второй области стеклообразования. Схема позволяет связать стабильность стекол с количеством и типами связей, действующими внутри фрагментов и между ними. Внутри фрагмента для стекол состава с n = 11–14 H_2O действуют уже упомянутые три типа связей. С уменьшением количеств молекул воды идет постепенная замена слабых связей К—H_2O—H_2O—А более сильными К—H_2O—А вплоть до состава с n = 10H_2O, где имеется только два типа связей К—H_2O—А, К—А. Известно, что чем прочнее связи, чем они разнообразнее, тем легче образуется стекло и тем оно стабильнее [1]. Следовательно, нестабильность стекол состава с n = 10H_2O, возможно, связана с уменьшением общего числа связей внутри фрагмента.

Соединение фрагментов в цепь возможно за счет связей H_2O—H_2O и H_2O—А, при этом, чем больше слабых связей H_2O—H_2O, тем

менее устойчив полимер. И действительно, только в стеклах состава с $n \approx 14H_2O$ между фрагментами возможна слабая связь К—H_2O—H_2O—А, и поэтому они быстро кристаллизуются, С уменьшением концентрации воды в стекле уменьшается и количество связей между фрагментами (за счет удаления из фрагмента, в первую очередь, концевых молекул воды). Для стекол составов с $n = 10–12H_2O$ фрагменты сшиваются двумя связями H_2O — А, а при $n = 9H_2O$ возможна только одна связь H_2O—А (образуется димер), при $n = 8H_2O$ полимеризация невозможна (нет концевых молекул воды). Следовательно, стеклообразование на образцах состава с $n < 10$ и $n > 14$ невозможно по разным причинам: при $n > 14$ из-за отсутствия полимеризации, по-видимому, из-за слабости водородной связи между фрагментами, а при $n < 10$ из-за отсутствия водородной связи (дефицит молекул воды) между фрагментами. Наиболее благоприятное сочетание связей внутри и между фрагментами приходится на составы с $n = 11, 12$, и действительно, они наиболее стабильны.

В результате исследования стекол системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O методом дифракции рентгеновских лучей впервые для водно-электролитных стекол выделена структурная единица стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, выявлена полимерная природа явления стеклообразования (оценена длина полимерной цепи и количество элементарных звеньев и их размер), определены типы химических связей, отвечающих за стеклообразование и стабильность стекол к кристаллизации. Следует отметить, что выводы, сделанные нами относительно природы и строения стекол состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10–12H_2O$, выполненных методом рентгенодифракционного эксперимента, отработанного на растворах, спустя восемь лет были подтверждены немецкими исследователями при изучении структуры монокристалла состава $Al_2(SO_4)_2 \cdot 10{,}5H_2O$ методом РФА [26].

На основании детального исследования свойств и строения стеклообразующих образцов системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O представлялось интересным провести исследование влияния различных добавок на стеклообразующую способность образцов этой системы с двух позиций: 1 — введение солей алюминия с разными анионами; 2 — введение сульфатов различных катионов. Первой тройной системой при решении этой задачи стала система $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O в связи с интересными оптическими свойствами иодноватой кислоты и информацией о строении ее водных растворов.

2. Система $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O

Экспериментальные данные по исследованию стеклообразования в этой системе даны в работе [27].

На рис. 8 представлены границы областей стеклообразования в системе $AL_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O. Первая область стеклообразования непрерывно простирается от стороны, отвечающей первой области стеклообразования бинарной системы $AL_2(SO_4)_3$ — H_2O до границ бинарной системы HIO_3 — H_2O. Аналогичная картина была обнаружена при исследовании стеклообразования в некоторых тройных нитратных системах, где на основании построения схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования, делается предположение о том, что непрерывность области стеклообразования обусловлена непрерывным переходом от водородных связей к ковалентным без разрушения полимерных структур, определяющих строение стеклообразующих составов (см. гл. 1).

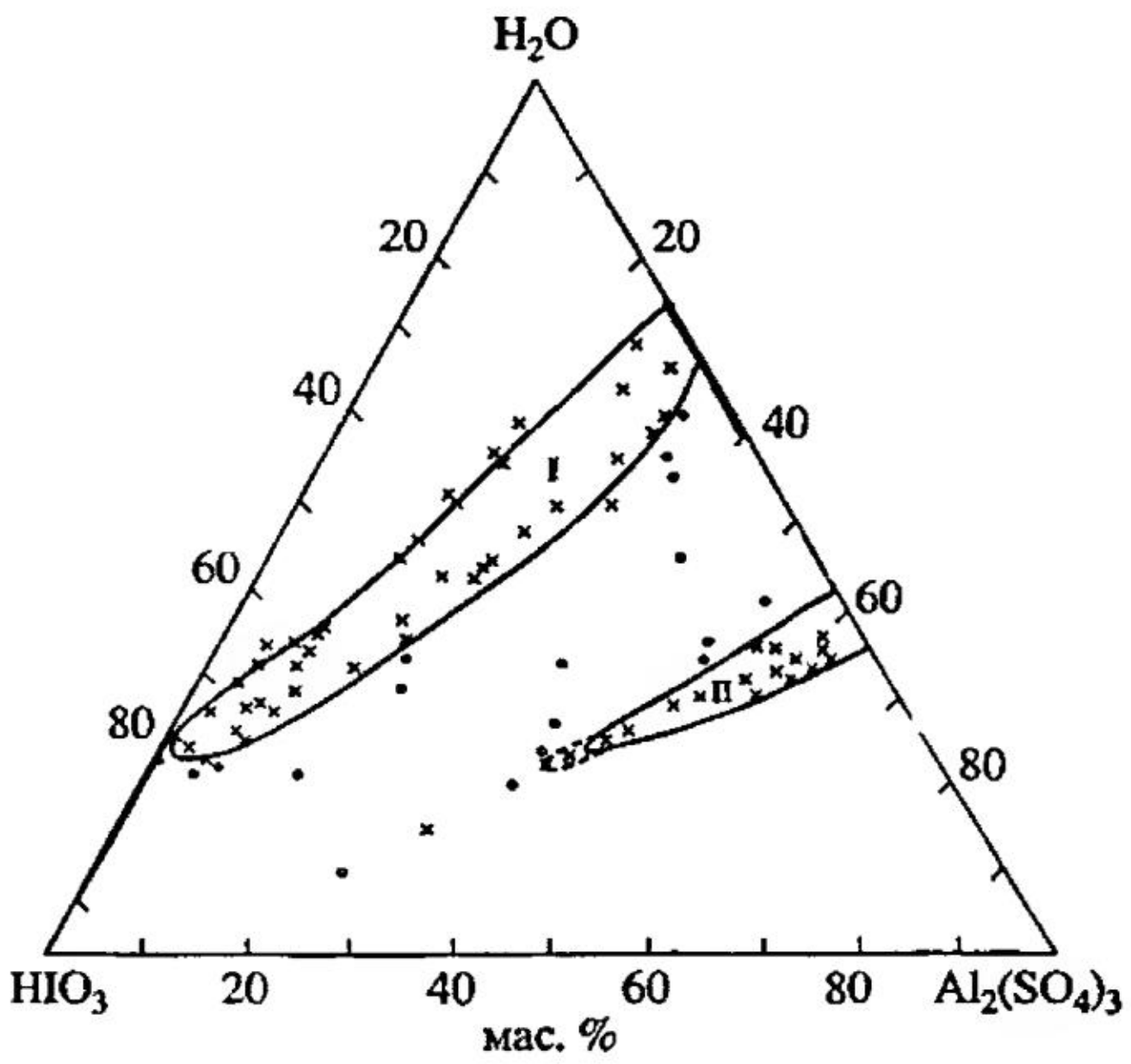


Рис. 8. Границы областей стеклообразования I и II в системе $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O

Вторая область стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O прилегает ко второй области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и имеет вытянутую форму довольно глубоко входящую в центр треугольника. Стекла второй области стеклообразования — твердые, бесцветные, прозрачные образцы с характерным раковистым изломом. Известно, что стеклообразующие составы бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, негигроскопичны. Однако при вхождении в их состав иодноватой кислоты они становятся гигроскопичными, причем чем выше концентрация кислоты, тем больше гигроскопичность. Следует отметить, что гигроскопичность проявляется не сразу, а во времени. Образцы, содержание кислоты в которых выше 35 масс. % HIO_3, не совсем прозрачны, но при дроблении отчетливо наблюдается раковистый излом и прозрачные грани скола, которые на глазах мутнеют.

Было проведено термическое исследование стекол второй области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O. Исходя из того, что в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O стекло состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ является наиболее стабильным и хорошо изученным, представлялось интересным провести легирование иодноватой кислотой именно этого состава. На рис. 9 дана концентрационная зависимость T_g стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ от содержания кислоты в стекле. Из рисунка видно, что концентрационная зависимость температуры стеклования от содержания кислоты в стекле проходит через максимум, точка которого приходится на состав $AL_2(SO_4)_3 \cdot HIO_3 \cdot 11\ H_2O$.

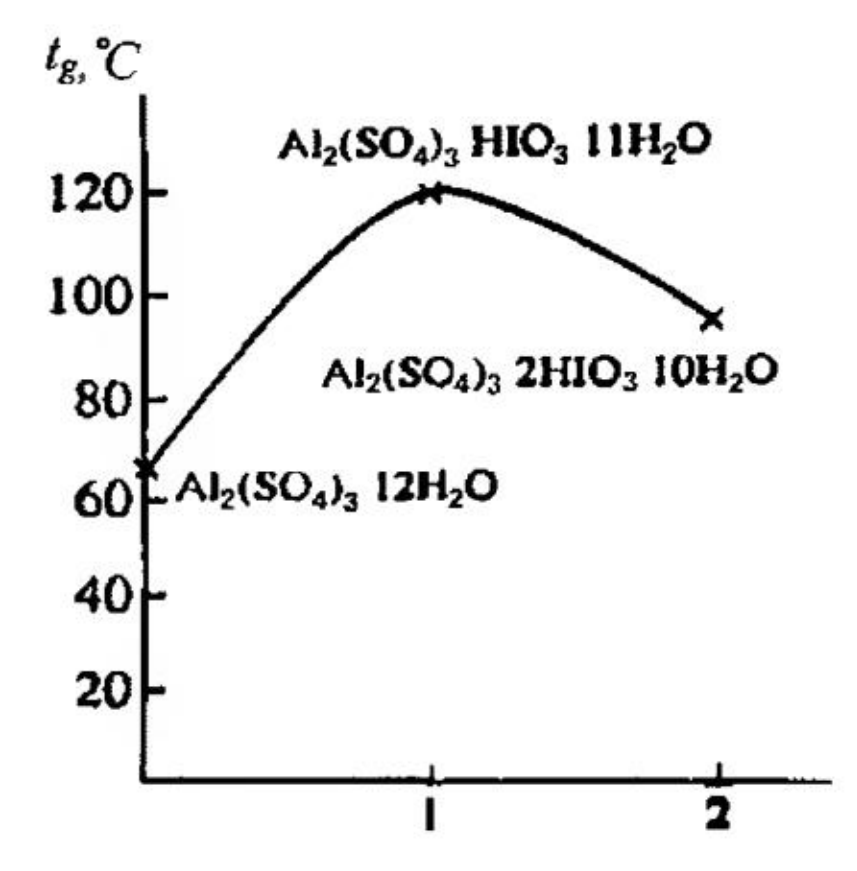


Рис. 9. Мольное отношение $HIO_3 : Al_2(SO_4)_3$ в стекле. Концентрационная зависимость T_g от содержания HIO_3 в стекле состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$

Анализируя результаты настоящего исследования и выводы работ [11, 13, 21] можно сделать предположение (с учетом полимерной природы явления стеклообразования в водно-электролитных системах), что непрерывность границ первой области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O (рис. 8) обусловлена возможностью взаимозамены молекул воды и молекул иодноватой кислоты в полимерных структурах, образованных за счет водородных связей, действующих в этой системе между молекулами воды, сульфата алюминия и кислоты без разрушения этих полимерных образований. Основанием для этого могут служить данные о геометрическом подобии в строении молекул воды и иодноватой кислоты и то обстоятельство, что сила водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода IO_3^- групп не сильно отличается от силы связей компонентов [28].

Этими же причинами можно, по-видимому, объяснить вхождение двух молекул иодноватой кислоты в структурную единицу стекла состава $Al_2(SO_4)3 \cdot 12H_2O$ без разрушения ее полимерного строения. Согласно рис. 8, вторая область стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O имеет вытянутую форму, направленную вглубь треугольника от границ второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Наиболее удаленной от этой области точкой является точка, отвечающая стеклу состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2HIO_3 \cdot 10H_2O$. Исходя из того, что этот состав — стеклообразующий, можно сделать предположение, что две молекулы иодноватой кислоты, входя в структурный фрагмент стекла $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$, не разрушают его строение, а лишь замещают молекулы воды, не входящие в первую координационную сферу двух ионов алюминия.

Таким образом, можно предположить, что структурная единица стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 2HIO_3 \cdot 10H_2O$, по-видимому, состоит из двух октаэдров, в которых ионы алюминия окружены четырьмя молекулами воды и двумя ионами SO_4^{2-}. Октаэдры связаны между собой одним из трех тетраэдров SO_4^{2-} один из которых является мостиковым, а два других концевыми. Две молекулы воды, не входящие в ближайшее окружение иона Al^3, и две молекулы иодноватой кислоты встраиваются в систему водородных связей между фрагментами структур без разрушения полимерной цепи.

3. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O

Выбор этой системы обусловлен, во первых, интересными оптическими и пьезоэлектрическими свойствами иодата алюминия, во-вторых, высокими значениями T_g стекол в бинарных системах $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и $Al(IO_3)_3$ — H_2O, входящих в состав этой тройной системы, а также тем необычным обстоятельством, что растворимость иодата алюминия повышается с ростом концентрации сульфата алюминия в системе [29].

Подробно экспериментальные результаты исследования этой системы изложены в работе [30].

На рис. 10 представлены границы области стеклообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Замена иодноватой кислоты на иодат алюминия при переходе от системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O к системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O приводит к резкому расширению границ области стеклообразования и образованию одной обширной области вместо двух.

При исследовании стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O было сделано предположение о том, что непрерывность границ первой области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O обусловлена, по-видимому, взаимозаменой молекул воды и молекул иодноватой кислоты в полимерных цепочках, образованных водородными связями, действующими между молекулами воды, частицами сульфата алюминия и иодноватой кислоты. Основанием для предположения послужили данные о том, что энергия водородных связей между молекулами воды и атомами кислорода групп IO_3^- близка к энергии водородных связей между молекулами воды и между молекулами кислоты. Аналогичным образом, по-видимому, можно объяснить и стеклообразующую способность образцов, находящихся в верхней части области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O (рис. 9). Замена иодноватой кислоты на иодат алюминия (т. е. протона на трехзарядный ион алюминия) только увеличивает силу водородной связи, действующую между фрагментами в полимерной цепи. Сдвиг границы области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O в сторону более разбавленных растворов по сравнению с верхней границей области стеклообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O как раз и свидетельствует о том, что в системе действуют более

сильные водородные связи, способствующих расширению границ области стеклообразования.

Стеклообразующие образцы системы $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O при комнатной температуре находятся в разных агрегатных состояниях: истинные растворы (вблизи верхней границы области стеклообразования) по мере перемещения вниз по области стеклообразования происходит возрастание вязкости растворов вплоть до потери текучести (середина области стеклообразования). Стеклообразующие составы вблизи нижней границы области стеклообразования представляют собой твердые прозрачные стекла с характерным раковистым изломом. Так по разрезу $Al(IO_3)3 \cdot 10H_2O$ — $Al_2(SO_4)3 \cdot 10H_2O$ — все стеклообразующие составы — твердые.

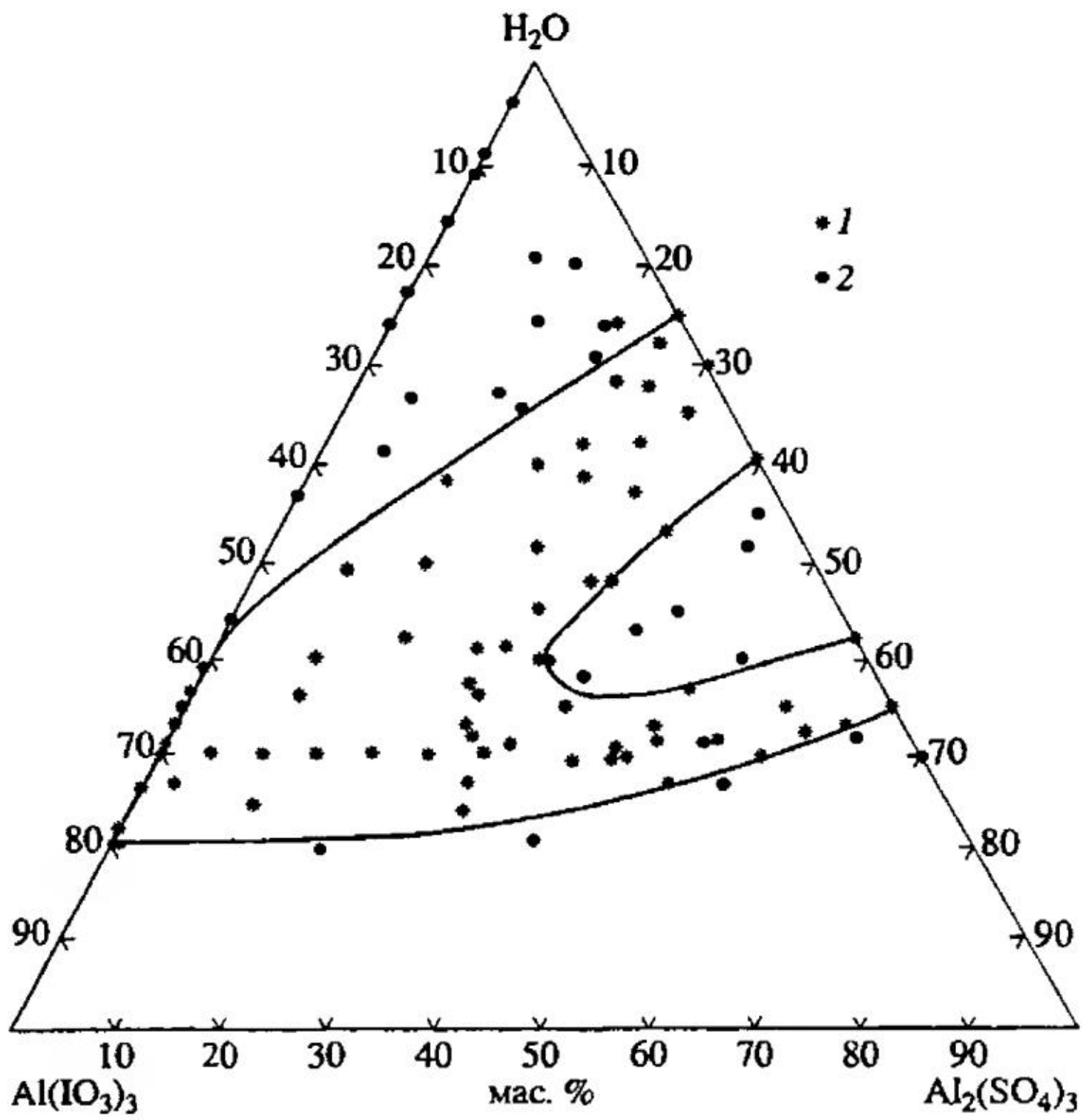


Рис. 10. Область стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O: 1 — стекло, 2 — кристалл

Представляется интересным провести сравнение стеклообразующих образцов составов $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Al(IO_3)_3 \cdot 10H_2O$. Оба образца прозрачны, имеют характерный раковистый излом и температуру стеклования выше 60 °С. Кристаллическая структура кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10{,}5H_2O$ известна [26], она состоит из изолированных единиц: $[Al(H_2O)_5(SO_4)]^+$, $[SO_4]^{2-}$ — тетраэдра, свободной молекулы воды и $[Al(H_2O)_4(SO_4)_{2/2}]^+$, соединенных в цепи. Относительно структуры кристаллогидрата состава $Al(IO_3)_3 \cdot 10H_2O$ данных нет. Однако есть информация о структуре кристаллогидрата состава $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$, который тоже можно получить в стеклообразном состоянии и, разумеется, лучше бы было сравнивать его со стеклообразным $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, но, к сожалению, в стеклообразном состоянии это соединение не существует. Несмотря на то, что $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ не стеклуется, интересно рассмотреть его структуру (она известна), она принципиально отличается от структуры $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$. Структурная единица кристаллогидрата состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ состоит из двух октаэдров алюминия: в один октаэдр входит три молекулы воды и три сульфат-иона (один из трех является мостиковым с другим октаэдром), в состав другого входит один сульфат-ион (мостиковый) и пять молекул воды. Все структурные единицы соединены в трехмерный каркас [32].

Структурная единица кристаллогидрата состава $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ [31] состоит из двух кристаллографически независимых атомов алюминия, локализованных в октаэдрах, вершины которых заняты 12 из 16 зафиксированных в ячейке молекул воды. Четыре молекулы воды свободны: они не входят в состав координационных сфер атомов алюминия или атомов иода. Роль молекул воды, входящих в первую координационную сферу иона алюминия, и свободных молекул воды различна, однако и те и другие выступают в роли доноров в разветвленной системе водородных связей; роль акцептора отведена атомам кислорода из I-пирамид. Таким образом, из данных РСА следует, что в кристаллогидрате состава $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ иодат-ион не входит в первую координационную сферу алюминия, т. е. не образует с ним сильной связи К—А. Об этом же свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии.

На рис. 11 представлены ИК-спектры $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ в кристаллическом (а) и стеклообразном (б) состоянии, из которых видно, что расщепления полосы валентных колебаний иодат-иона в обоих спектрах не наблюдается. Из рисунка также следует, что валентные колебания воды характеризуются широкой сильной полосой в области 3400–2400 $см^{-1}$.

Столь низкие значения частот валентных колебаний координированных молекул воды свидетельствует о сильной поляризации связей OH под влиянием силы поля катиона и сильных H-связей с ионами IO_3^- [33]. Таким образом, по данным РСА и ИК-спектроскопии иодат-ион не входит в первую координационную сферу иона алюминия в соединении $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$. Трудно предположить, что вхождение иодатной группы в первую координационную сферу алюминия возможно в кристаллогидратах иодата алюминия с содержанием воды большим, чем 8 молекул (в данном случае имеется в виду $Al(IO_3)_3 \cdot 10H_2O$).

Возникает вопрос, если в строении стеклообразного иодата алюминия состава $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ нет сильной связи К—А, то чем объяснить высокое значение его температуры стеклования. Проведем сравнение структурных единиц, определяющих строение двух составов стекол $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Al(IO_3)_3 \cdot 10H_2O$ на основании данных о строении их кристаллогидратов.

Согласно работам [21, 26], структурная единица стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ состоит из двух атомов Al^{3+}, трех ионов SO_4^{2-} и десяти молекул воды.

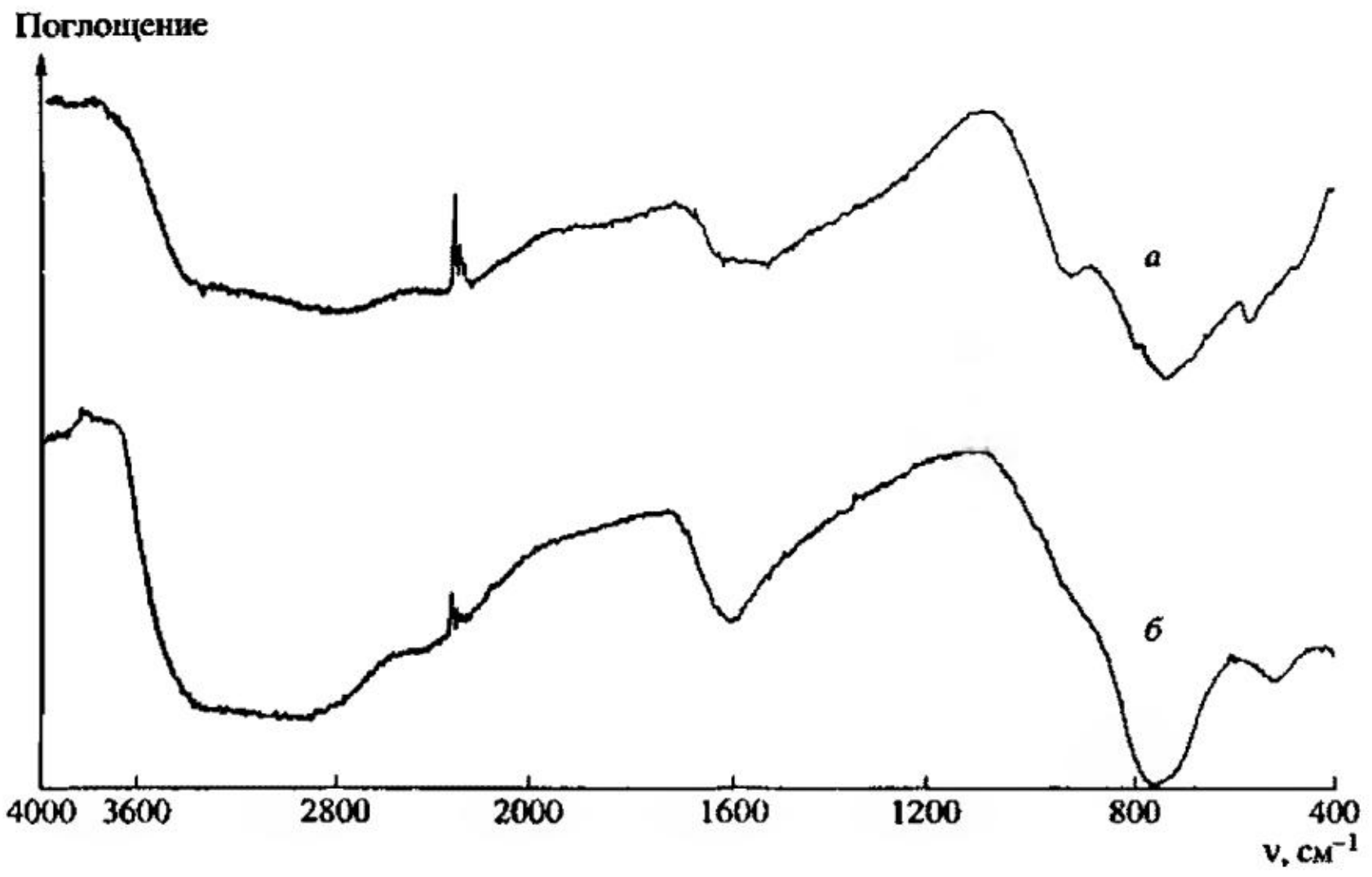


Рис. 11. ИК-спектры $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$: а — кристалл, б — стекло

Принимая во внимание тот факт, что структурная единица кристаллогидрата состава $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ состоит из двух независимых атомов алюминия, локализованных в октаэдрах, вершины которых заняты 12 из 16 молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата, по-видимому, можно допустить, что и в строении стекла состава $Al(IO_3)_3 \cdot 10H_2O$ (строение этого соединения, по-видимому, может отличаться от строения $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$ только увеличением числа свободных молекул воды, не входящих в первую координационную сферу атомов алюминия) структурная единица состоит также из двух атомов Al^{3+}, шести ионов IO_3^- и двадцати молекул воды, из которых восемь в первую координационную сферу иона алюминия не входит.

Делая такое допущение можно попытаться понять высокую термическую устойчивость стекол составов $Al(IO_3)_3 \cdot 8H_2O$, $Al(IO_3)_3 \cdot 10H_2O$ несмотря на отсутствие в них сильной связи К—А. Возможно, факторами, повышающими термическую устойчивость являются: во-первых, более сильные водородные связи ($R_{IO_3\ HOH}$ = 2,55–2,84 Å), которые образуют ионы IO_3^- с молекулами воды [31, 33], для сравнения в $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ [34] длины водородных связей соответственно равны ($R_{SO_4\ HOH}$= 2,64–3,3 Å; 2,71–3,59 Å), а во-вторых, вдвое большее количество анионов (шесть иодат-ионов в составе десятиводного иодата алюминия против трех сульфат-ионов в составе десятиводного сульфата алюминия). Увеличение количества анионов в свою очередь увеличивает число сильных водородных связей и усложняет строение, что, по-видимому, способствует термической стойкости соединения.

4. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O

Подробно результаты экспериментальных исследований стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O представлены в работе [35].

В системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O обнаружены две области стеклообразования. На рис. 12 даны границы этих областей стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O. Первая область стеклообразования (область разбавленных растворов) простирается непрерывно от стороны треугольника, на которой располагается первая область стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до границ первой области стеклообразования бинарной системы

$Al(NO_3)_3$ — H_2O. Все образцы этой области при комнатной температуре являются истинными растворами. Вторая область стеклообразования (область высококонцентрированных водных растворов) значительно превышает по размерам первую. Она также непрерывно простирается от стороны треугольника, отвечающей второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до стороны, соответствующей второй области стеклообразования в системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O.

Стеклообразующие образцы второй области стеклообразования при комнатной температуре являются прозрачными стеклами разной степени твердости в зависимости от содержания воды в них, но сохраняющими форму. Твердость стекла возрастает по мере уменьшения концентрации воды в них. Начиная с середины и вплоть до нижней границы этой области стеклообразования образцы представляют собой твердые прозрачные стекла с характерным раковистым изломом. Следует отметить, что во второй области стеклообразования системы

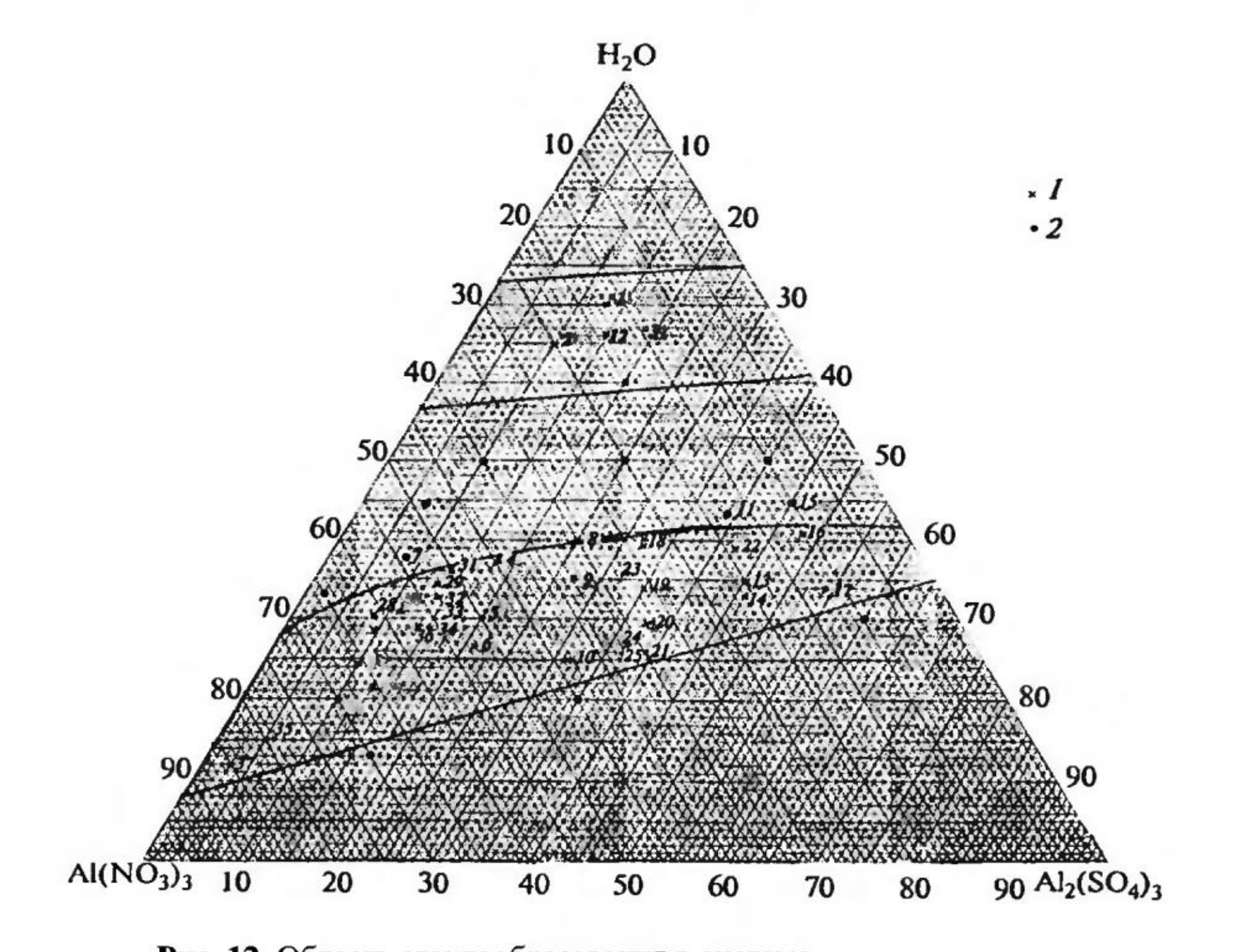


Рис. 12. Область стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O: 1 — стекло, 2 — кристалл

$Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O образцы правой части области (с большим содержанием сульфата алюминия) абсолютно прозрачны, в то время как те, что находятся в левой ее части, обладают разной степенью прозрачности. Это же касается и твердых стекол системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O, что, по-видимому, связано с гигроскопичностью нитрата алюминия (степень гигроскопичности возрастает с ростом концентрации нитрата алюминия). Однако, как ни странно, наиболее прозрачным, стабильным к кристаллизации и действию влаги является стекло состава $Al(NO_3)3 \cdot H_2O$. Причины такого свойства моногидрата нитрата алюминия обсуждаются в главе 1.

Учитывая полимерную природу процесса стеклообразования в водно-электролитных системах, можно предположить, что непрерывность границ и первой, и второй областей стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O обусловлена образованием молекулярно-цепочечных структур на основе сульфата и нитрата алюминия, связанных между собой водородными связями между молекулами воды, сульфат- и нитрат-ионами.

5. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O

Исследование стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O является продолжением серии работ, посвященных изучению этого явления в водных системах, содержащих сульфат алюминия и второю хорошо растворимую соль алюминия. В данном случае такой солью является хлорид алюминия.

Экспериментальные данные приведены в работе [36].

На рис. 13 представлены границы областей стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O. Их две. Первая область стеклообразования непрерывно простирается от границ первой области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до границ области стеклообразования бинарной системы $AlCl_3$ — H_2O [3]. Вторая область стеклообразования прилегает к границам второй области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и имеет вытянутую форму.

Образцы стеклообразующих составов системы $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O при комнатной температуре находятся в разных агрегатных состояниях. Стеклообразующие составы первой области — прозрачные растворы разной степени вязкости. Вблизи нижней границы первой области стеклообразования вязкость растворов заметно возрастает.

Стекла второй области стеклообразования — твердые, слегка желтого цвета (по-видимому, из-за присутствия в исходном хлориде алюминия примесей ионов железа), прозрачные образцы с характерным раковистым изломом. Следует отметить, что максимальное количество хлорида алюминия, которое способно вместить в себя вторая область стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O без разрушения стеклообразного состояния, соответствует соотношению между компонентами: $Al_2(SO_4)_3 : AlCl_3 : 17H_2O$.

Анализируя результаты настоящего исследования, выводы и опыт предыдущих работ, а также учитывая полимерную природу процесса стеклообразования в водно-электролитных системах, можно предположить, что непрерывность границ первой области стеклообразования

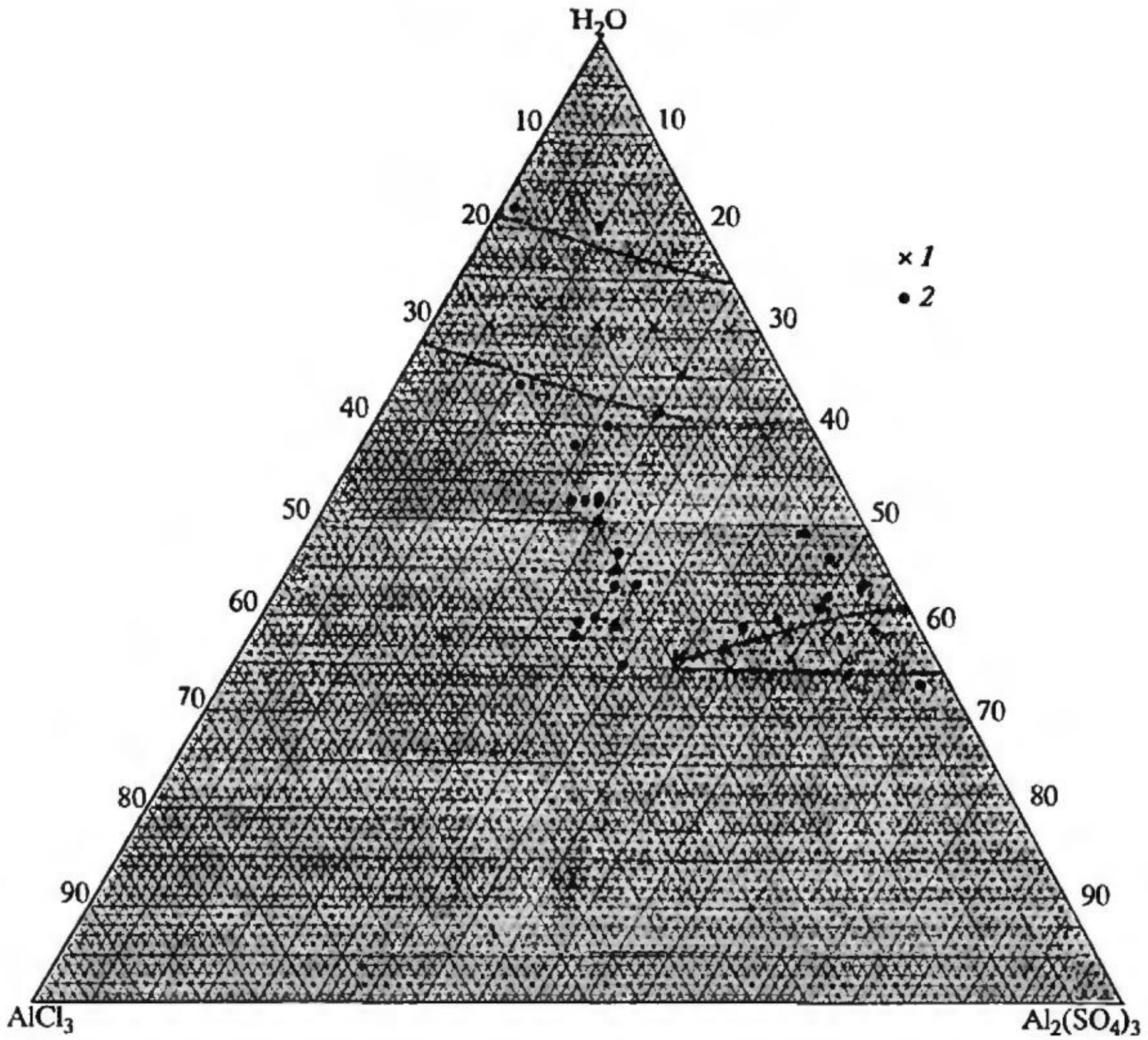


Рис. 13. Область стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O: 1 — стекло, 2 — кристалл

системы $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O обусловлена, вероятно, образованием молекулярно-цепочечных комплексов на основе сульфата и хлорида алюминия, связанных между собой водородными связями, действующими между молекулами воды, сульфат- и хлорид-ионами. Исходя из того, что размер второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O небольшой, и область прилегает к стороне треугольника, отвечающей границам области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, можно предположить, что строение стекол второй области стеклообразования определяется главным образом строением стеклообразующих составов бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O.

Представляется интересным провести сравнение стеклообразующей способности двух систем: $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O и $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O. В обеих системах по две области стеклообразования. Области, соответствующие менее концентрированным растворам в обеих тройных системах, простираются непрерывно между соответствующими стеклообразующими бинарными системами.

Протяженность вторых, более концентрированных областей стеклообразования существенно различна: в системе с нитратом алюминия область непрерывно простирается от второй области стеклообразования в бинарной системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до области стеклообразования в бинарной системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O, в то время как в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $AlCl_3$ — H_2O существует лишь небольшая область составов, прилегающая к границам второй области стеклообразования в бинарной системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Возникает вопрос: чем можно объяснить это различие, ведь структуры гексагидратов нитрата и хлорида алюминия подобны.

Согласно работе [37], в структуре $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ вокруг каждого комплексного катиона $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ атомы кислорода двенадцати NO_3-групп, связанных с центральным катионом водородными связями, образуют искаженный икосаэдр; в свою очередь анионы NO_3^- за счет водородных связей координируют четыре катиона $[Al(H_2O)_6]^{3-}$, расположенных в вершинах тетраэдра. Аналогичное взаимное расположение катионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и анионов Cl^- реализуется в структуре $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ [28]. Соизмеримы и энергии водородных связей воды с анионами NO_3^- и Cl^- соответственно: 4,0–4,4 ккал/моль и 4,0–4,2 ккал/моль [38]. Кроме того, в работе [3] установлено, что протяженность областей стеклообразования в системах $Al(NO_3)_3$ — H_2O и $AlCl_3$ — H_2O одинакова и соответствует интервалу 3–6 мол. % соли, при этом в обеих системах было

обнаружено по одной области стеклообразования, в то время как в работе [35] доказано, что в системе $Al(NO_3)_3$ — H_2O их две. Кстати, это обстоятельство позволяло надеяться на то, что и в системе $AlCl_3$ — H_2O в области больших концентраций хлорида алюминия, по аналогии с системой $Al(NO_{3,})_3$ — H_2O, возможно существование второй области стеклообразования. Однако несмотря на имеющиеся сходство в структурах гексагидратов хлорида и нитрата алюминия и в величинах энергии водородных связей, действующих между молекулами этих солями и молекулами воды, к сожалению, второй области стеклообразования в системе $AlCl_3$ — H_2O не обнаружено. В работе [3] установлено, что одним из факторов, способствующих стеклообразованию, является геометрия аниона. Исходя из этого, можно предположить, что причиной различия в стеклообразующей способности двух сравниваемых систем является, по-видимому, различная геометрия аниона. Плоский треугольник NO_3^- является большим препятствием к кристаллизации, чем сферическая форма иона хлора.

Подводя итог серии работ, посвященных исследованию стеклообразующей способности образцов системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O при введении в ее состав хорошо растворимых в воде солей алюминия, можно сделать следующие выводы:

1. При исследовании стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O на диаграмме «состав — явление» установлена одна, но очень большая область стеклообразования в виде подковы непрерывно простирающаяся от первой стеклообразующей бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до бинарной стеклообразующей системы $Al(IO_3)_3$ — H_2O с возвращением к границам второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O.
2. В системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O установлено наличие двух весьма обширных областей стеклообразования непрерывно простирающихся от первой стеклообразующей бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до первой стеклообразующей бинарной $Al(NO_3)_3$ — H_2O и вторая область — от второй области (более концентрированной) бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до второй (более концентрированной) бинарной системы $Al(NO_3)_3$ — H_2O.
3. В системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(NO_3)_3$ — H_2O обнаружено две области стеклообразования: первая — непрерывно простирается от границ первой области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до границ области стеклообразования бинарной системы $AlCl_3$ — H_2O,

вторая — прилегает к границам второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O.

Совершенно очевидно, что в ряду солей, вводимых в систему $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O (иодат алюминия, нитрат алюминия, хлорид алюминия) наиболее способствует стеклообразованию иодат, а наименее — хлорид. Учитывая тот факт, что во всех трех солях один и тот же катион и силы связей анион — вода в этих солях соизмеримы, напрашивается вывод о том, что главным отличием является различие в геометрии аниона: IO_3^- — тетраэдр, NO_3^- — треугольник, а Cl^- — шар. Этот вывод подтверждается исследованиями работы [3], в которой замечено, что в водно-солевых системах соли сферических и квазисферических анионов менее склонны к стеклообразованию, чем соли с анионами более сложной геометрической формы.

6. Влияние вида катиона на стеклообразующую способность составов системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O

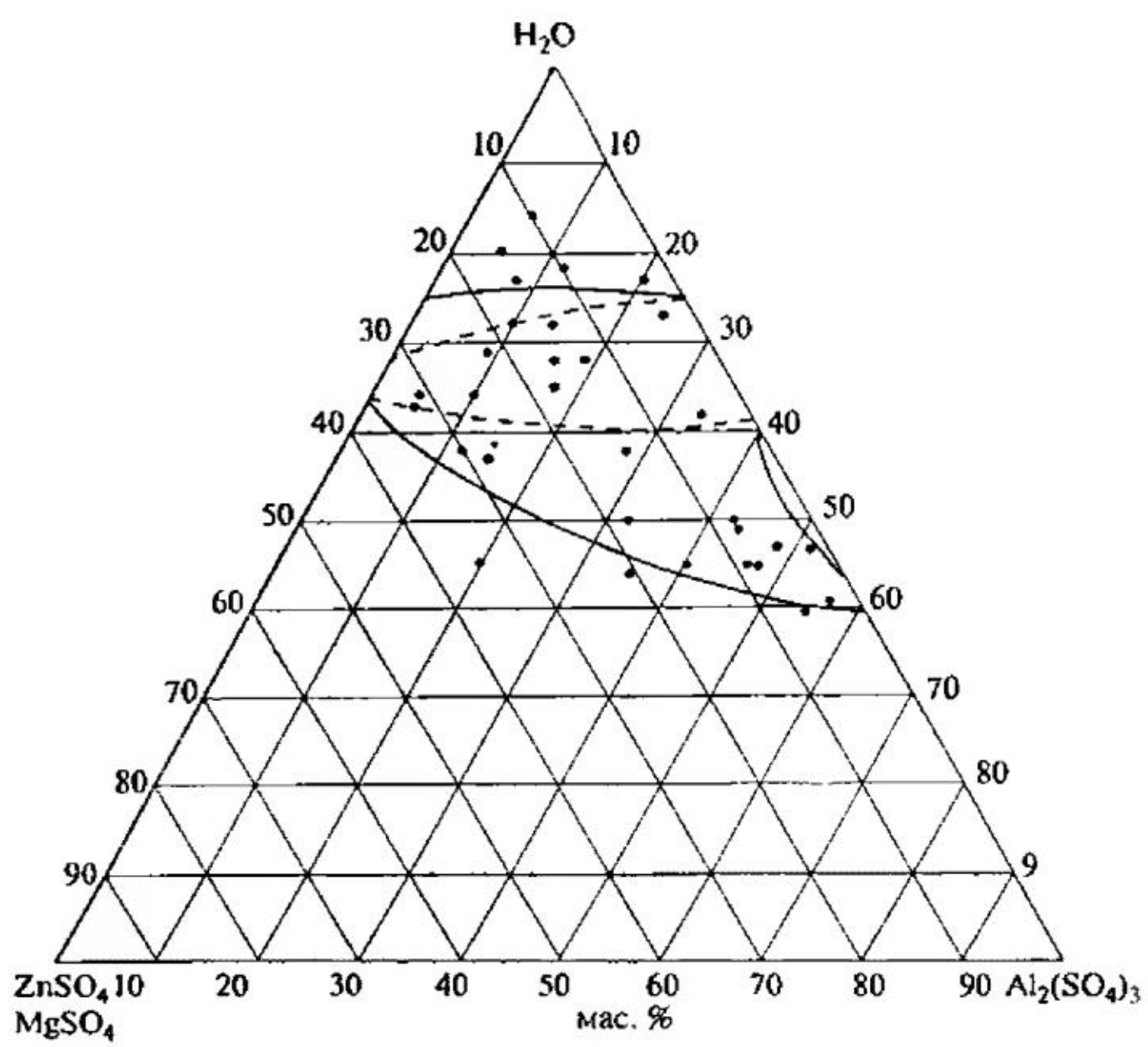


Рис. 14. Границы областей стеклообразования в системах $Al_2(SO_4)_3$ — $ZnSO_4$ — H_2O (пунктир) и $Al_2(SO_4)_3$ — $MgSO_4$ — H_2O

Установив влияние аниона на стеклообразующую способность составов системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, теперь представляется интересным рассмотреть вопрос о влиянии вида катиона (при постоянном анионе). Эта задача осуществлялась путем введения в данную систему сульфатов ряда металлов II и III групп. Отправным моментом для выбора катионов II и III групп явилась близость по величине энтальпии образования этих катионов в водных растворах [6] энтальпии образования связи Al^{3+}—H_2O. Такими солями являются: сульфаты магния, кадмия, цинка и трехвалентного железа. Результаты экспериментальных исследований даны в работе [39].

На рис. 14 представлены области стеклообразования в двух системах $Al_2(SO_4)_3$ —$ZnSO_4$ — H_2O (пунктир) и $Al_2(SO_4)_3$ — $MgSO_4$ — H_2O.

7. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $ZnSO_4$ — H_2O

В первую очередь было проведено исследование границ области стеклообразования в бинарной системе $ZnSO_4$ — H_2O. Впервые нами обнаружена очень маленькая область стеклообразования в интервале концентраций от 32 до 36 мас. % $ZnSO_4$. При комнатной температуре в этой области существуют прозрачные вязкие растворы. В тройной системе область стеклообразования также невелика. Она простирается непрерывно от области стеклообразования в бинарной системе $ZnSO_4$ — H_2O до первой (низко концентрированной) области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO)_4$ — H_2O.

8. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $MgSO_4$ — H_2O

Границы области стеклообразования в бинарной системе $MgSO_4$ — H_2O установлены в работе [3] при замораживании растворов в жидком азоте и соответствуют интервалу концентраций от 25 до 36 мас. % $MgSO_4$. При комнатной температуре образцы этой области концентраций представляют собой прозрачные растворы разной степени вязкости. В тройной системе область стеклообразования также невелика. Она простирается непрерывно от области стеклообразования в бинарной системе $ZnSO_4$ — H_2O до первой (с низкой концентрацией растворов) области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Область стеклообразования в этой системе значительно больше, чем

в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $ZnSO_4$ — H_2O. Более того, она включает в свой состав не только первую (область разбавленных растворов), но и небольшую часть второй области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, в то время как в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $ZnSO_4$ — H_2O введение даже небольших количеств сульфата цинка в состав второй области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O приводит к потери способности к стеклообразованию.

9. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $CdSO_4$ — H_2O

В данной системе стеклообразования не обнаружено, как нет его и в бинарной системе $CdSO_4$ — H_2O.

10. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O

На рис. 15 представлены области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O. В этой системе две области стеклообразования. Система оказалась очень интересной и прежде всего потому,

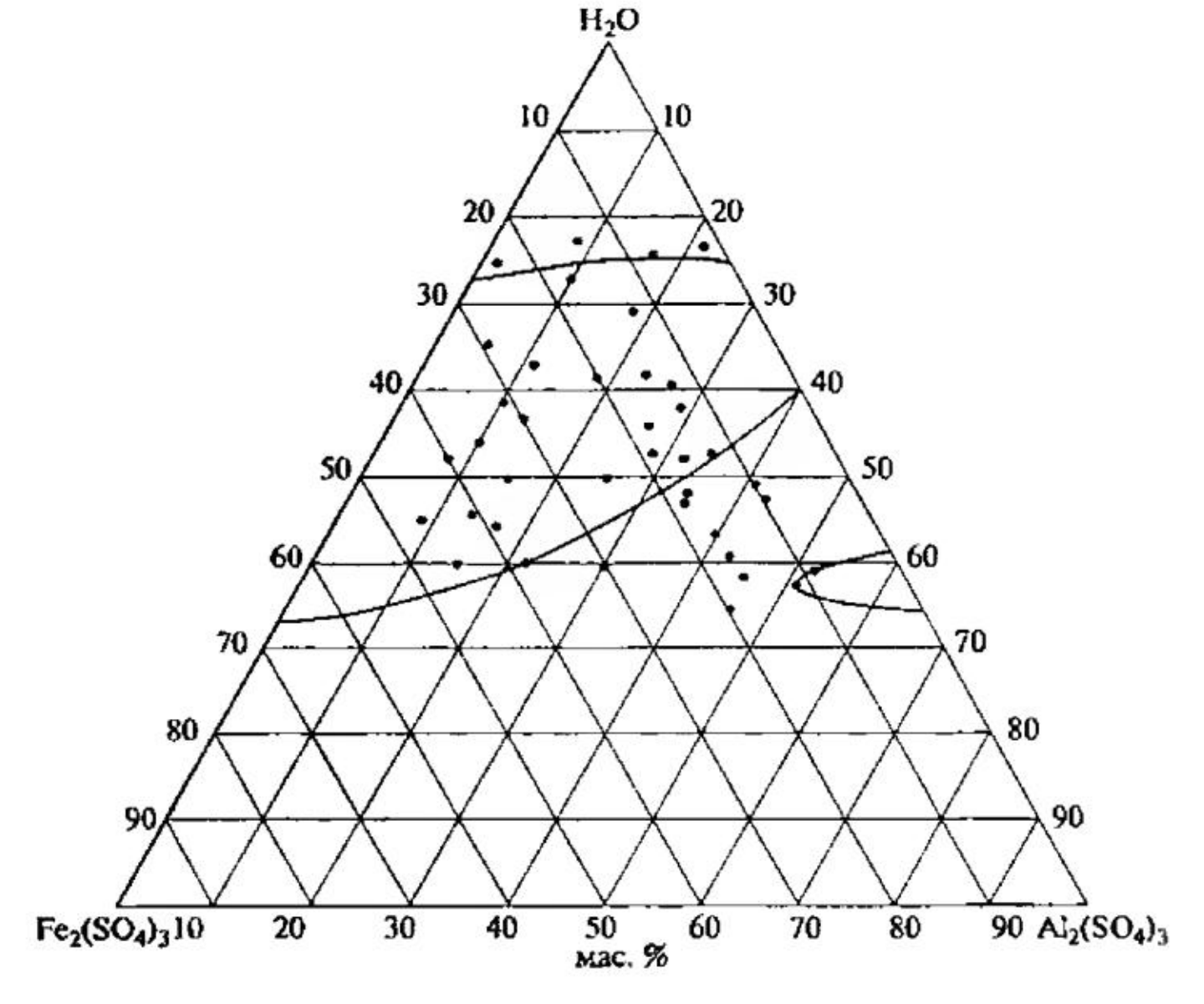


Рис. 15. Границы области стеклообразования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O

что впервые нами была обнаружена обширная область стеклообразования в бинарной системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O в интервале концентраций от 27 до 71 мас. % $Fe_2(SO_4)_3$, что соответствует соотношению компонентов: от $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 61{,}4H_2O$ до $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Стеклообразующие составы бинарной системы $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O при комнатной температуре представляют собой прозрачные растворы разной степени вязкости: от едва заметной вязкости в области низких концентраций соли, до составов с полной потерей текучести при возрастании содержания соли в образце. Составы с содержанием сульфата железа более 55 мас. % $Fe_2(SO_4)_3$ — это твердые прозрачные стекла с характерным раковистым изломом. При замораживании в жидком азоте растворов с низким содержанием сульфата железа наблюдалось различие в их поведении при переходе из состояния стекло (в жидком азоте) к расплаву (при комнатной температуре). Растворы, отвечающие по составу интервалу концентраций от 27 до 36 мас. % $Fe_2(SO_4)_3$, проходили этот путь через кристаллизацию, что свидетельствует о неустойчивости стекол этой области концентраций в стеклообразном состоянии. Более концентрированные растворы проходили этот путь без кристаллизации и, следовательно, обладают большей стабильностью к кристаллизации.

Первая область стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O очень большая (рис. 14). Она простирается непрерывно от первой области стеклообразования в бинарной системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до области стеклообразования в бинарной системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O. Образцы этой области стеклообразования при комнатной температуре представляют собой стеклообразующие растворы разной степени вязкости с возрастанием последней в ходе увеличения концентрации обеих солей вплоть до потери текучести и образования твердых стекол в области концентраций, прилегающих к нижней границе области стеклообразования в бинарной системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O. Твердые стекла — прозрачны, слегка гигроскопичны, с характерным раковистым изломом. Вторая область стеклообразования в этой тройной системе невелика. Она прилегает к границам второй области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и имеет вытянутую форму в направлении системы $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O. Все составы этой области стеклообразования — твердые прозрачные стекла с характерным раковистым изломом. Максимальное количество сульфата железа, которое способно вместить в себя вторая область стеклообразования бинарной

системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O без разрушения стеклообразного состояния, составляет не более 7 мас. % $Fe_2(SO_4)_3$, что соответствует составу $Al_2(SO_4)_3 \cdot 0{,}1Fe_2(SO_4)_3 \cdot 16{,}4H_2O$.

Представляется интересным рассмотреть сходство и различие сульфатов цинка, магния и кадмия в свете их влияния на процесс стеклообразования при введении в стеклообразующую систему $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Выбор солей, как уже отмечалось, был обусловлен близостью величин энтальпий образования этих катионов в водных растворах энтальпии образования связи Al^{3+} — H_2O. Для катиона Al^{3+} эта величина составляет 195 ккал/г-ион, для Zn^{2+} — 178 ккал/г-ион, для Mg^{2+} — 105 ккал/г-ион, для Cd^{2+} — 196 ккал/г-ион [6]. По этому параметру ближе всего к алюминию находится катион кадмия, дальше всего катион магния. Следовало бы ожидать, что именно сульфат кадмия будет наиболее способствовать расширению границ области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O при введении его в эту систему, однако, как следует из эксперимента, ни в системе $CdSO_4$ — H_2O, ни в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $CdSO_4$ — H_2O явления стеклообразования вообще не обнаружено.

Все три соли, вводимые в систему $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, относятся к так называемым солям второго типа [40], растворимость которых в воде с ростом температуры падает: для сульфата кадмия растворимость растет до температуры 40 °С, а затем падает, для сульфата цинка температурой начала падения растворимости в ходе нагревания является температура 55 °С, а для сульфата магния 70 °С, что ограничивает возможность получения пересыщенных растворов путем повышения температуры. Поскольку большая возможность получения концентрированных водных растворов дает основание для большей вероятности возникновения явления стеклообразования, поэтому в ряду рассматриваемых солей преимущество явно на стороне сульфата магния.

Характер равновесной фазовой диаграммы системы также может свидетельствовать о склонности системы к стеклообразованию. Известно [1], что чем сложнее характер взаимодействия компонентов в системе, чем больше соединений в ней образуется, тем вероятнее преобладание беспорядка при охлаждении расплава, и, как следствие, возникновения явления стеклообразования. В системе $CdSO_4$ — H_2O имеет место простое эвтектическое взаимодействие с образованием только двух кристаллогидратов. В системе $ZnSO_4$ — H_2O образуется три кристаллогидрата, а в системе $MgSO_4$ — H_2O их четыре [41].

При учете большей возможности в получении концентрированных растворов сульфата магния и образованию им большего числа кристаллогидратов становится понятным его преимущество перед сульфатом цинка (и тем более перед сульфатом кадмия) в плане влияния на стеклообразующую способность в исследуемых тройных системах и, тем самым, на положение границ области стеклообразования (в сторону ее увеличения) в системах типа: $Al_2(SO_4)_3$ — MSO_4 — H_2O, где M — Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}.

Система $Al_2(SO_4)_3$ — $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O очень интересна, в первую очередь из-за обнаруженной нами в данной работе большой области стеклообразования в бинарной системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O. Представляется интересным сравнить стеклообразующие бинарные системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O. В системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O — две области стеклообразования, в системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O — одна, но очень большая.

До сих пор считалось, что среди всех исследованных на предмет стеклообразования бинарных систем типа $M_n(SO_4)_m$ — H_2O (где M — металлы II, III групп) система сульфат алюминия — вода обладает наибольшей областью стеклообразования, и только в этой системе существуют стеклообразные образцы в твердом состоянии при комнатной температуре. Однако в результате исследования стеклообразующей способности растворов системы $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O было установлено, что она значительно превосходит систему $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O по протяженности границ стеклообразования. Протяженность границ двух областей стеклообразования системы: $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O в сумме составляет 21 мас. % $Al_2(SO_4)_3$ (3,6 мол. % $Al_2(SO_4)_3$, а для системы $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O — 37 мас. % $Fe_2(SO_4)_3$ (8,3 мол. % $Fe_2(SO_4)_3$.

Энтальпия образования катионов в водных растворах [6] для Al^{3+} равна 195 ккал/г-ион, а для Fe^{3+} — 310 ккал/г-ион, т. е. у иона железа прочность связи с молекулами воды более чем в полтора раза больше, чем у алюминия. По данным [41], известны три кристаллогидрата, образующихся в системе сульфат алюминия — вода, в то время как в системе сульфат железа — вода образуется восемь кристаллогидратов. Преимущество в величине энергии связи катион — вода, и в многообразии и количестве кристаллогидратов, образующихся в системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O по сравнению с системой $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, согласуется с большей стеклообразующей способностью образцов системы системе $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O, что и подтверждается экспериментально.

Интересно сравнить твердые стекла этих двух бинарных систем, например, стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$. Оба образца — твердые прозрачные стекла с характерным раковистым изломом. В работе [21] проведены рентгеноструктурные исследования стекол второй области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O по методике, отработанной на растворах. Установлено, что структурная единица стекол состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ — $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$ состоит из двух октаэдров, в которых ион алюминия окружен молекулами воды и атомами кислорода иона SO_4^{2-}, образуя через водородную связь молекулярно-цепочечные комплексы (рис. 7). По-видимому, причиной высоких температур стеклования стекол второй области стеклообразования этой системы является вхождение иона SO_4^{2-} в первую координационную сферу иона алюминия с образованием сильной ковалентной связи катион — анион.

Согласно работе [26], кристаллическая структура $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10{,}5H_2O$ состоит из изолированных фрагментов $[Al(H_2O)_5(SO_4)]^+$, тетраэдра $[SO_4]^{2-}$ молекулярных комплексов $[Al(H_2O)_4(SO_4)_{2/2}]^+$, соединенных в цепи, и «свободных» молекул воды, находящихся вблизи этих цепей (структура $Al_2(SO_4)3 \cdot 11H_2O$ будет отличаться лишь большим количеством молекул «свободной» воды).

Основой структуры $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ является два вида изолированных «кластеров», октаэдров железа и тетраэдров серы: $[Fe(H_2O)_5(SO_4)]^+$ и $[Fe(H_2O)_4(SO_4)_2]^-$ соответственно [42], образующих слоистую структуру. «Свободная» вода располагается между слоями.

Сравнение показало, что в основе строения этих двух соединений присутствуют одни и те же структурные единицы. Различие заключается только в их пространственном расположении. Из работы [43] следует, что к стеклообразованию склонны те соединения, структуры которых имеют цепочечное и слоистое строение. Таким образом, цепочечное строение $Al_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ и слоистое строение $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 11H_2O$ определяют возможность существования этих соединений в стеклообразном состоянии.

В системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — H_2O [30] область стеклообразования простирается непрерывно от очень большой области в бинарной системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O до границ первой и второй областей стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Несколько благоприятных факторов определяют непрерывность области стеклообразования: один и тот же катион Al^{3+} и одинаковая геометрия аниона (оба аниона

тетраэдры). Все это способствует объединению трех бинарных стеклообразующих систем в одну большую в тройной системе.

Можно было бы предположить и в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Fe_2(SO_4)_3$ — H_2O образование одной большой области стеклообразования на базе стеклообразующих бинарных систем, входящих в тройную. Однако на самом деле их две. Одна из них очень маленькая. Максимальное количество сульфата железа, которое способно вместить в себя вторая область стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O без разрушения стеклообразного состояния, составляет не более 0,1 молекулы $Fe_2(SO_4)_3$ на одну молекулу сульфата алюминия, что соответствует составу $Al_2(SO_4)_3 \cdot 0{,}1Fe_2(SO_4)_3 \cdot 16{,}4H_2O$. Одной из причин такого разрушительного действия сульфата железа, по-видимому, может быть различие в радиусах ионов алюминия и железа (R для Al^{3+} = 0,57 Å, R для Fe^{3+} = 0,67 Å). Больший по размеру ион железа, по-видимому, не встраивается в структурный мотив на основе сульфата алюминия и воды, а может входить в него лишь в виде «примеси». Таким образом, в какой-то степени на примере рассматриваемых систем можно говорить о главенствующей роли иона катиона над анионом в процессе стеклообразования в системах типа $Al_2(SO_4)_3$ — $M_m(SO_4)_n$ — H_2O, где m = 1, 2, а n = 1, 3.

11. Система $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O

Исследование характера взаимодействия компонентов в многокомпонентных системах задача весьма трудная, т. к. требует учета многих факторов и большого количества времени. Естественно возникает желание, используя экспериментальные данные, полученные при исследовании более простых систем, входящих в состав сложных, смоделировать характер взаимодействия компонентов в более сложных системах.

Способ прогнозирования вида диаграмм состояния многокомпонентных систем с помощью экспериментальных данных, полученных при исследовании более простых систем, входящих в состав сложных, известен давно [44]. Таким способом является метод геометрического анализа (раздел физико-химического анализа), с помощью которого можно моделировать диаграммы состояния фазовых равновесий и некоторых физико-химических свойств. Для этой цели может служить

и метод химической термодинамики, так, например, используя экспериментальные данные по растворимости солей в тройных системах, с помощью расчета диаграмм растворимости по модели Питцера можно судить о характере взаимодействия компонентов в более сложных водно-солевых системах [45].

Такой способ описания характера взаимодействия компонентов в многокомпонентной системе имеет очевидные преимущества: в экономии времени (быстрее исследовать простые системы) и в точности результатов (экспериментальные трудности всегда возникают при увеличении числа компонентов в системе). Правда, этот способ требует выборочной проверки отдельных составов для подтверждения данных, полученных в ходе геометрического и термодинамического анализа.

Явление стеклообразования в многокомпонентных водно-электролитных системах таким способом никогда не рассматривалось, поэтому представляет интерес попытка выяснить, как выглядит область стеклообразования в четырехкомпонентной системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O, смоделированная на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании границ областей стеклообразования в трех тройных системах, входящих в ее состав: $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O, $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O. Конкретно сформулированная задача состоит в прогнозировании положения границ областей стеклообразования в этой четырехкомпонентной системе при постоянном значении одного из компонентов, а именно путем проведения сечений, соответствующих 60, 40, 25 мас. % H_2O.

Цель настоящей работы — обобщение и обработка результатов исследований, полученных при изучении границ областей стеклообразования в трех перечисленных системах, с помощью геометрического анализа. Подробно результаты представлены в работе [46].

На рис. 16 представлена пространственная диаграмма четырехкомпонентной системы $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O, на которой даны границы областей стеклообразования в трех пограничных тройных системах. Это — тетраэдр, в основании которого лежит тройная система $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3, а в вершине — H_2O. Боковые грани тетраэдра — тройные системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O, $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O. Границы областей стеклообразования четырехкомпонентной системы включают стеклообразующие составы, полученные экспериментально.

В системе $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O две области стеклообразования. Первая область непрерывно простирается от границы первой области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O до границ области стеклообразования бинарной системы HIO_3 — H_2O. Вторая область стеклообразования в этой системе прилегает к границам второй области стеклообразования бинарной системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O и имеет вытянутую форму. В состав структурных фрагментов стеклообразующих образцов этой области стеклообразования входит не более двух молекул кислоты. Стеклообразующие образцы второй области — твердые, с характерным раковистым изломом, а стеклообразующие образцы первой области стеклообразования при комнатной температуре — прозрачные расплавы разной степени вязкости.

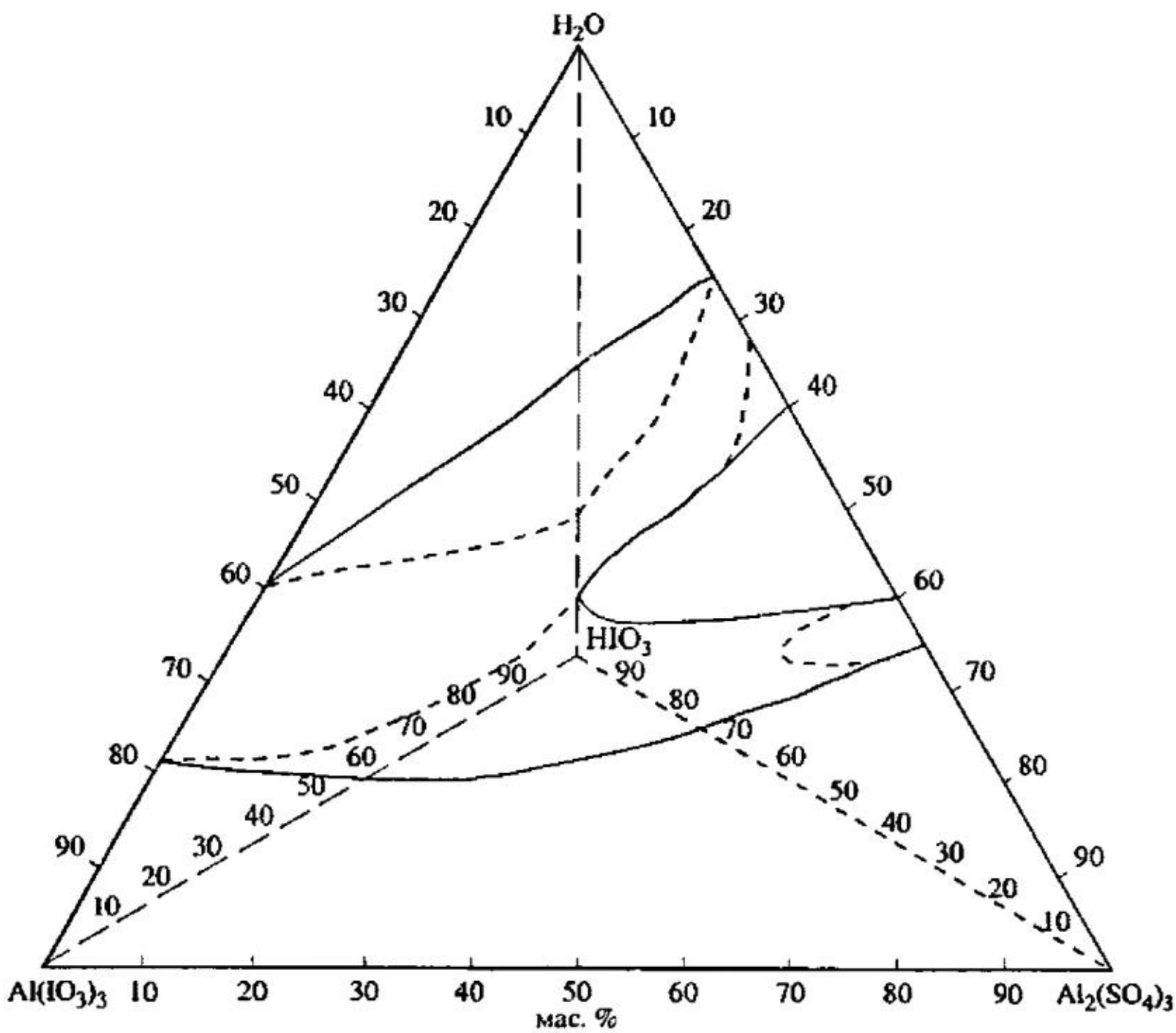


Рис. 16. Пространственная диаграмма четырехкомпонентной системы $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O, на которой представлены границы областей стеклообразования трех пограничных тройных систем

Область стеклообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_2$ — H_2O довольно велика. Замена иодноватой кислоты на иодат алюминия при переходе от системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O к системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O приводит к резкому расширению границ области стеклообразования и к появлению одной, но весьма обширной области. Стеклообразующие образцы этой области представляют собой и твердые стекла, и прозрачные расплавы разной степени вязкости.

В системе $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O область стеклообразования простирается непрерывно от границ области стеклообразования бинарной системы $Al(IO_3)_3$ — H_2O до границ области стеклообразования бинарной системы HIO_3 — H_2O. Из всех трех систем стеклообразующие составы этой системы являются наиболее концентрированными водными расплавами, так как область стеклообразования расположена вблизи безводной бинарной системы $Al(IO_3)_3$ — HIO_3, однако в отличие от первых двух тройных систем твердые стеклообразные образцы встречаются здесь только в бинарной системе $Al(IO_3)_3$ — H_2O, остальные стеклообразующие составы — прозрачные расплавы разной степени вязкости.

В тройной безводной системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3, которая лежит в основании тетраэдра, явление стеклообразования не обнаружено.

На рис. 17 дана развертка тетраэдра четырехкомпонентной системы $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_2$ — HIO_3 — H_2O, на которой представлены границы областей стеклообразования пограничных тройных систем. Представляет интерес проследить за изменением положения границ областей стеклообразования в системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O при разных концентрациях одного из компонентов — воды. Для этого проводим сечения параллельно основанию тетраэдра при содержании воды соответственно 60, 40 и 25 мас. % H_2O. Сечение при 60 мас. % H_2O проходит по прямым $a_1a_2a_3a_4$, пересекая, таким образом, границы областей стеклообразования двух систем: $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O и $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O.

Следует отметить, что данное сечение проходит только через одну из двух областей стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O. При содержании воды в системе в количестве 40 мас. % H_2O сечение проходит по прямым b_1, b_2, b_3, b_4, пересекая так же, как и при 60 мас. % H_2O, области стеклообразования систем: $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O и $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O. Однако в этом случае сечение проходит уже через две области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O. Сечение при 25 мас. % H_2O, проходящее по прямой $c_1c_2c_3c_4c_5c_6$, пересе-

кает области стеклообразования всех трех систем, составляющих боковые грани тетраэдра: $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O, $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O, при этом в первой из перечисленных систем сечение проходит через обе области стеклообразования, как и в случае с сечением при 40 мас. % H_2O.

На рис. 18 представлены проекции сечений в системе $Al(IO_3)_3$ — $Al_2(SO_4)_3$ — HIO_3 — H_2O соответственно при 60 (а); 40 (б) и 25 (в) мас. % H_2O. Из рисунка видно, что в рассматриваемой четырехкомпонентной системе с уменьшением концентрации воды возрастает протяженность границ области стеклообразования, однако этот процесс не бесконечен, так как безводных стеклообразующих образцов в этой системе получить не удалось.

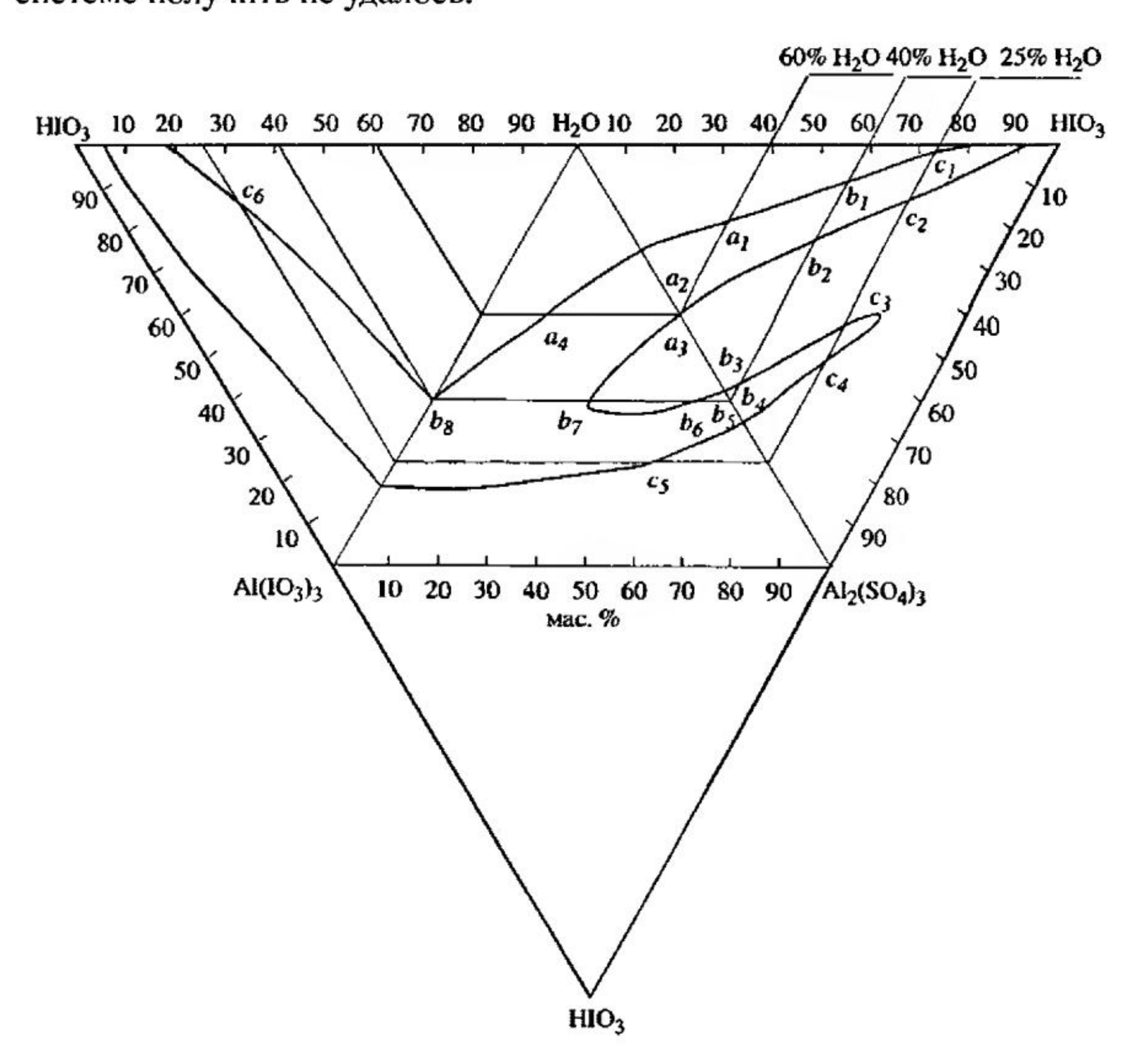
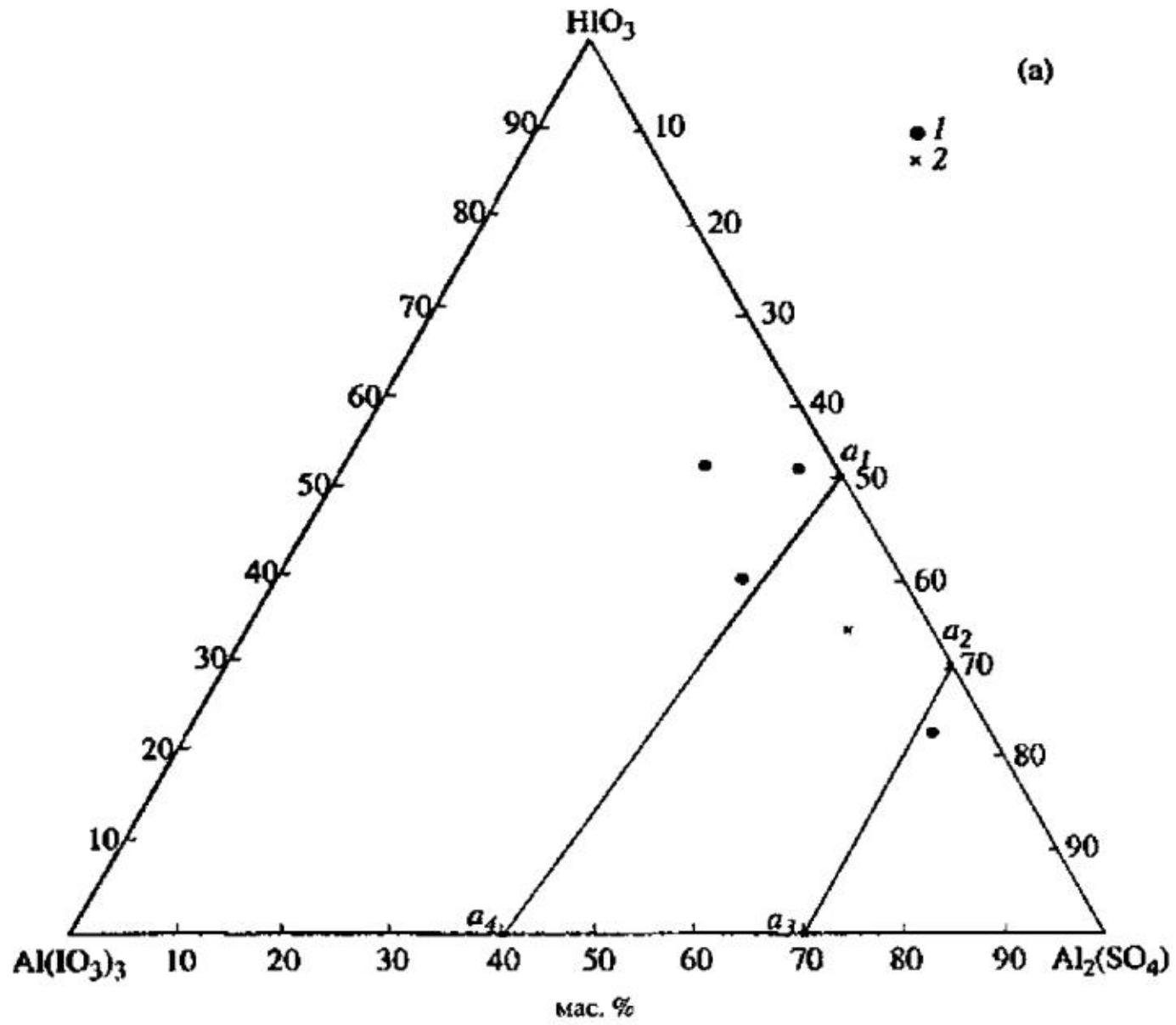


Рис. 17. Развертка тетраэдра четырехкомпонентной системы $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O, на которой даны границы областей стеклообразования в пограничных тройных системах



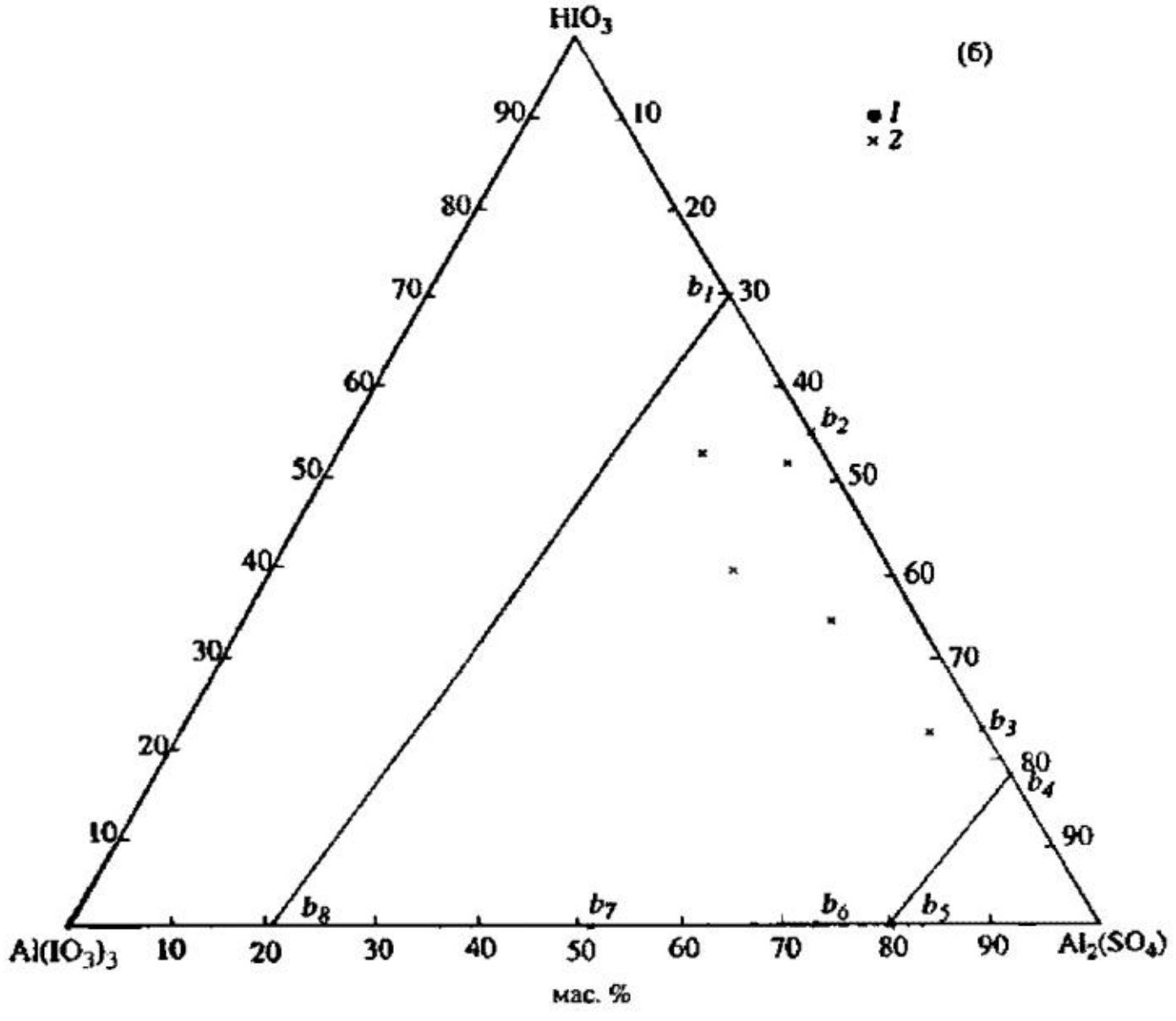


Рис. 18 а, б. Проекции сечений в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O соответственно при 60 (а), 40 мас. % H_2O (б): 1 — кристаллический состав, 2 — стеклообразующий состав

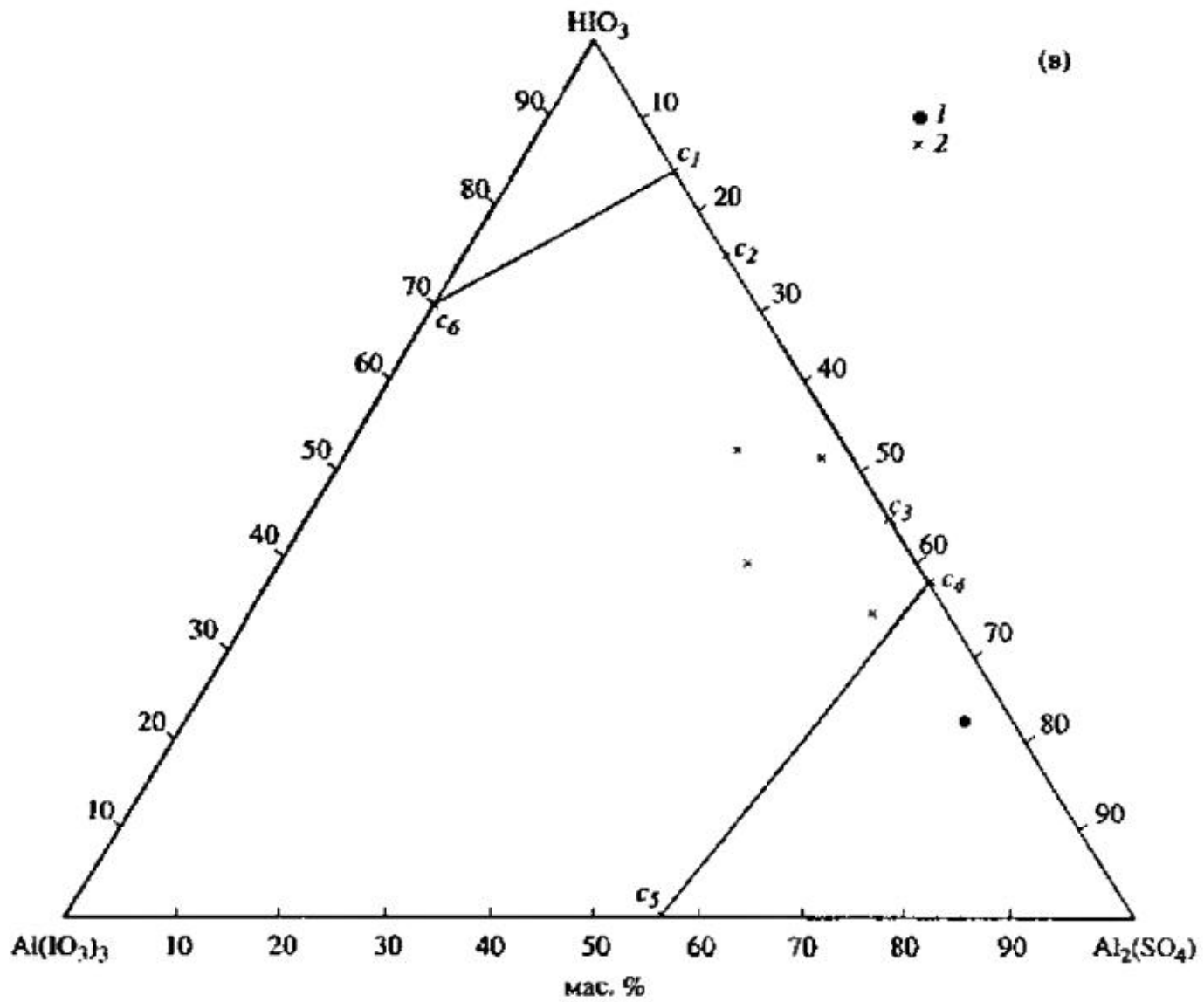


Рис. 18 в. Проекция сечения в системе $Al_2(SO_4)_3$ — $Al(IO_3)_3$ — HIO_3 — H_2O при 25 мас. % H_2O: 1 — кристаллический состав, 2 — стеклообразующий состав

Были проведены контрольные проверки образцов некоторых составов, принадлежащих области стеклообразования, а также находящихся за ее пределами. Эти составы представлены на рис. 18 (x — стеклообразный образец, • — кристаллический). Проверка показала хорошее совпадение прогнозируемых данных и экспериментальных.

Литература

1. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
2. *Фон-Веймарн П. П.* // Журн. рус. физ.-хим. об-ва. Сер. Хим. 1910. Т. 42. С. 228.
3. *Angell C. A., Sare E. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 3. P. 1058.
4. *Наумов С. В., Можаев А. П., Третьяков Ю. Д.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 232.
5. *Наумов С. В., Можаев А. П., Третьяков Ю. Д.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 440.
6. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973.

7. *McIntyre J. E., Foley R. T., Brawn B. F.* // Appl. Spectrosc. 1982. V. 36. № 2. P. 128.
8. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Селин А. Н., Зайцева Л. А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 1052.
9. *Валяшко В. М., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 22. С. 2752.
10. *Ляценко А. К., Иванов А. А.* // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. С. 69.
11. *Кириленко И. А., Иванов А. А., Кудинов И. Б.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 842.
12. *Кириленко И. А.* Патент Российской Федерации № 1341910, 1993.
13. *Kudinov I. B., Kirilenko I. A.* // J. Therm. Anal. 1988. V. 33. P. 801.
14. *Головчанский А. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
15. *Равич М. И., Валяшко В. М.* // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 6. С. 1650.
16. *Бернштейн В. А., Егоров В. М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 21.
17. *Нипан Г. Д., Кириленко И. А., Кудинов И. Б.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 6. С. 422.
18. *Hruby A.* // Czech. J. Phys. 1972. B. 22. P. 1187.
19. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980.
20. *Кузнецов В. В., Тростин В. Н., Крестов Г. А.* // Журн. структ. химии. 1983. Т. 24. С. 132.
21. *Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Тростин В. Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 1. С. 159.
22. *Кузнецов В. В., Тростин В. Н., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 9. С. 2299.
23. *Валеев А. Х., Кузнецов В. В., Тростин В. Н.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 911.
24. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
25. *Palinkas G., Kalman E.* // Z. Naturforsch. 1981. Bd. 36a. № 12. S. 1367.
26. *Fischer T., Eisenmann B.* // Z. Kristallogr. 1996. B. 211. № 7. S. 475.
27. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 9. С. 1577.
28. *Уэллс Ф.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987.
29. *Шкловская Р. Н., Архипов С. М., Кидяров Б. И.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 11. С. 3116.
30. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 585.
31. *Сорокина Н. И., Илюхин В. В., Калинин В. Р., Белов Н. В.* // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 2. С. 360.
32. *Fischer T., Eisenmann B.* // Z. Kristallogr. 1996. B. 211. № 7. S. 473.
33. *Баличева Т. Г., Петрова Г. А., Касперович В. С.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 10. С. 2510.

34. *Fang J., Robinson P. D.* // Am. Meniral. V. 61. P. 311.
35. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 653.
36. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 7. С. 1204.
37. *Морозов И. В., Марсова М. И., Троянов С. И.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1055.
38. *Карякин А. В., Кривенцова Г. А.* Состояние воды в неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.
39. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 10. С. 1460.
40. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990.
41. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972.
42. *Thomas J. N., Robinson P. D., Fang J. H.* // Am. Meniral. 1974. V. 59. № 5. P. 582.
43. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1337.
44. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
45. *Петренко С. В., Ляценко А. К., Каратаева И. М., Можаев А. П.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1575.
46. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 8. С. 1409.

Глава 4

Стеклообразование в водно-галогенидных системах

Стеклообразование среди безводных галогенидов металлов наблюдается гораздо реже, чем среди оксидов. Так, известны только два простых галогенида, образующие стекла, — это BeF_2 и $ZnCl_2$, причем стекло на основе фторида берилия гораздо более устойчиво. Предполагается, что причиной столь низкой способности к стеклообразованию безводных галогенидов является ионный тип связи, который обладает меньшей направленностью, чем связи в оксидах и, как следствие, при охлаждении расплава структурные перегруппировки происходят легче, и галогенидные расплавы легко кристаллизуются [1].

Явление стеклообразования в водно-галогенидных системах по сравнению с другими водно-электролитными стеклообразующими системами изучено слабо. Упоминания о склонности к стеклообразованию водных растворов некоторых солей соляной кислоты и ее водных растворов встречаются в работах, посвященных изучению диаграмм растворимости в этих системах. Некоторые вопросы стеклообразования в водно-хлоридных системах рассмотрены в работах [2–4]: исследованы границы областей стеклообразования в ряде бинарных систем, установлены температуры стеклования и концентрационная зависимость T_g от состава. Но, к сожалению, в этих работах не уделяется внимание таким вопросам, как стабильность к кристаллизации стеклообразующих образцов и их строению. Поскольку в этих работах все стекла получены в малых количествах и резким охлаждением растворов, то встает вопрос не является ли стеклообразование в этих системах результатом жестких условий получения образцов и будет ли это явление иметь место при меньших скоростях охлаждения и большей массе образца? И главный вопрос: какова природа явления стеклообразования в этих системах?

В работе [2] установлены границы областей стеклообразования в бинарных водных системах из хлоридов и нитратов щелочных, щелочноземельных и d-переходных металлов. Авторы отмечают, что стеклообразующие составы на фазовой диаграмме располагаются вблизи эвтектик. Обращает на себя внимание тот факт, что самой большой протяженностью границ среди водно-хлоридных систем обладают области стеклообразования в системах $ZnCl_2$ — H_2O и LiCl — H_2O. И если для первой системы это факт ожидаемый, так как известно, что не только водные растворы хлорида цинка стеклуются, но и сам безводный хлорид цинка может существовать в стеклообразном состоянии, то для второй системы столь большая протяженность границ области стеклообразования по сравнению с другими водно-хлоридными системами — факт неожиданный.

1. Система LiCl — H_2O

О склонности к переохлаждению водных растворов хлорида лития известно давно. В работе [5] при исследовании диаграммы растворимости LiCl — H_2O было обнаружено, что явление переохлаждения сохраняется даже при больших перепадах температур и было приложено много усилий, чтобы вызвать кристаллизацию растворов. Для кристаллизации растворов, близких по составу к эвтектике, приходилось даже вносить затравку.

Согласно данным по растворимости [6], в системе LiCl — H_2O образуется четыре кристаллогидрата составов: $LiCl \cdot 5H_2O$, $LiCl \cdot 3H_2O$, $LiCl \cdot 2H_2O$ и $LiCl \cdot H_2O$ [9]. Область стеклообразования в системе LiCl — H_2O довольно большая по сравнению с другими водно-хлоридными системами. Она лежит в интервале концентраций 8–27 мол. % LiCl, что соответствует соотношению между компонентами $LiCl \cdot 11{,}5H_2O$ — $LiCl \cdot 2{,}7H_2O$, а T_g стеклообразующих растворов изменяется в интервале температур от –135 до –110 °C [2]. Причины существования столь обширной области стеклообразования в системе LiCl — H_2O, скорее всего, следует искать в особенностях строения водных растворов хлоридов лития. Наиболее информативным методом исследования строения водных растворов считается метод дифракции рентгеновских лучей [7–9].

Результаты, полученные при исследовании водных растворов электролитов этим методом, очень сложно интерпретировать из-за наличия на кривой функции радиального распределения (ФРР) растворов сложных максимумов, возникающих как следствие различных взаимодействий (ион—ион, ион—вода, вода—вода).

Однако известно [10, 11], что некоторая структурная информация о характере распределения частиц в растворе может быть получена при анализе кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей (КИ) растворов, включающих область малых значений волнового вектора $s = 0{,}5–1{,}2$ ($s = 4\pi\sin\theta/\lambda$). Как было показано в этих работах, для ряда растворов обнаружены интерференционные максимумы, отсутствующие на КИ воды. Эти максимумы могут быть обусловлены преимущественными расстояниями между частицами большой рассеивающей способности. Средние расстояния R между рассеивающими центрами можно оценить по формуле

$$R = 7{,}725/s, \qquad (1)$$

где s — положение первого максимума на КИ. В результате можно получить характеристики распределения ионов в растворах на достаточно больших расстояниях 7–12 Å, обычно не рассматриваемых при анализе характеристик ближнего порядка в жидких растворах по функциям радиального распределения.

В обзорной статье [7], посвященной исследованию особенностей ионной ассоциации в концентрированных водных растворах хлорида лития, методом дифракции рентгеновских лучей при различных температурах (от –135 до 350 °C) рассмотрена взаимосвязь структурных изменений с типами межионных взаимодействий в зависимости от температуры. На основании обобщения выводов, полученных различными методами исследования водных растворов хлорида лития (спектроскопии, спектрофотометрии, кондуктометрии, волюмометрии) и результатов, полученных в данной работе, делается вывод о том, в системе $LiCl$ — H_2O область концентраций водных растворов (от $LiCl \cdot 6H_2O$ — $LiCl \cdot 4H_2O$) можно рассматривать как область структурной перестройки, вызывающей в высококонцентрированных водных растворах хлорида лития появление физико-химических свойств (вязкость, электропроводность), аналогичных наблюдаемым в расплавах. Детально рассмотрена особенность ионной ассоциации стеклообразующего раствора состава $LiCl \cdot 5H_2O$. На основании расчета

нормированных корреляционных функций G(r) стеклообразующего раствора этого состава, делается вывод о том, что структурной единицей, определяющей строение раствора такого состава, являются гидратно-разделенные ионные пары $Cl^- \cdots H_2O$ — Li^+ — $OH_2 \cdots Cl^-$.

На представленной в работе [8] КИ раствора состава $LiCl \cdot 5H_2O$ в стеклообразном состоянии (T = –135 °C) имеется пик в области малых значений волнового вектора, отсутствующий на аналогичной функции при стандартных условиях. Согласно работам [7, 10, 11], появление на КИ пика в области малых значений волнового вектора связывают с формированием в стеклообразующем растворе элементов структур среднего порядка, отличного от такового в кристаллических фазах. Пик обычно относят к расстояниям анион—анион или катион—катион во фрагментах цепочечных структур. Расчет, сделанный по формуле 1, показал, что для стеклообразующего раствора состава $LiCl \cdot 5H_2O$ это расстояние составляет ≅ 0,7 нм, что говорит о появлении структурированности на средних расстояниях (> 0,6 нм), характерной для растворов в стеклообразном состоянии.

Известно, что для водно-электролитных растворов свойственно наличие протяженных структур полимерного (ионно-водные цепочки) или кластерного (ионно-водные кластеры) типа [10, 12]. Подобные протяженные структуры, реализующиеся на расстояниях среднего порядка, определяют структурные элементы и свойства стекол различной породы [9].

На рис. 1 представлена схема фрагмента, составляющего основу ионно-водной цепочки, определяющей строение стеклообразного раствора

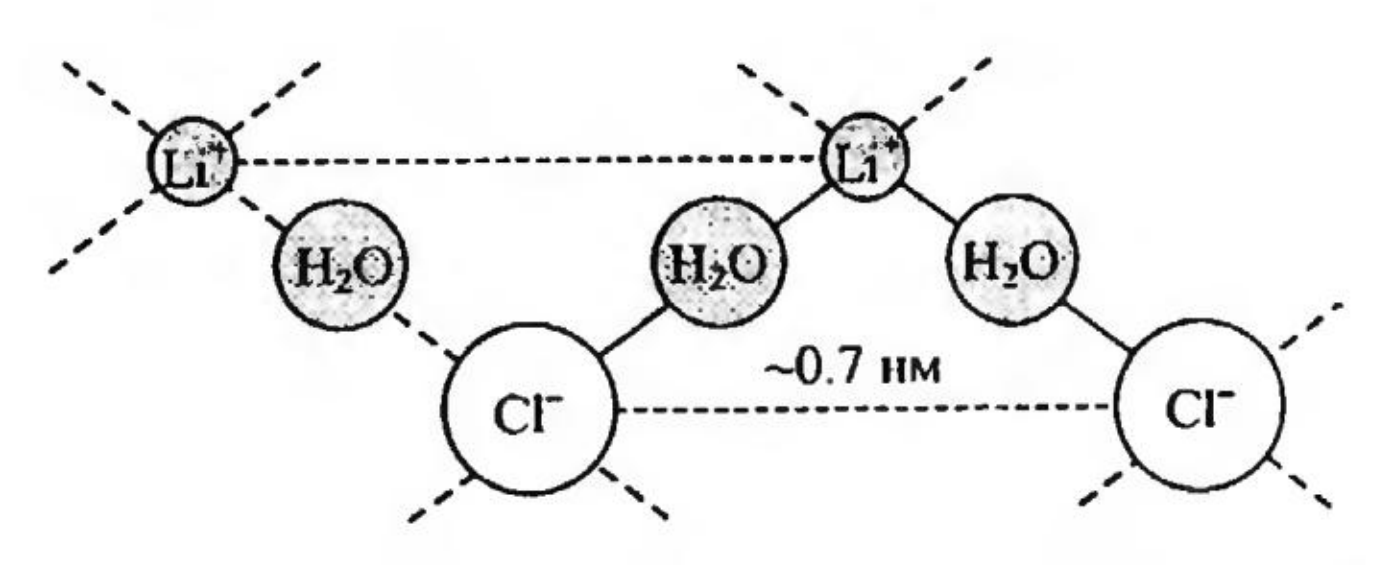


Рис. 1. Схематичное изображение фрагмента возможной ионно-водной цепочки в растворе состава $LiCl \cdot 5H_2O$ в стеклообразном состоянии при T = –135 °C [7]

состава $LiCl \cdot 5H_2O$ по данным работы [7]. Следует отметить, что в этой работе используется методика исследования стеклообразующих растворов методом дифракции рентгеновских лучей, впервые использованная нами при исследовании стекол системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O [10].

В работе [12] исследована диэлектрическая проницаемость концентрированных водных растворов электролитов (в том числе и хлорида лития) в диапазоне (7–119 ГГц). Известна взаимосвязь между строением водных растворов электролитов, диаграммой фазовых равновесий и стеклообразованием [1, 2, 13, 14]. Эти взаимозависимости в работе [12] конкретизируются в виде схем образования кластеров (ионных группировок), появляющихся при определенных концентрациях. Наличие кластеров, неэквивалентных по структуре группировкам в равновесных кристаллических фазах, объясняет широко распространенную склонность концентрированных растворов к перенасыщению и существованию метастабильных равновесий в водно-электролитных системах. Авторы отмечают, что повышенная способность к стеклообразованию в исследованных растворах, в том числе и растворах хлорида лития, обнаружена при тех же концентрациях, при которых методом диэлектрической спектроскопии выделены кластерные формы. Это ионно-водные цепочки Li^+—H_2O—Cl^-—H_2O—Li^+.

Выводы, сделанные при исследовании строения стеклообразующих растворов системы LiCl — H_2O разными методами физико-химического анализа, подтверждают наши заключения о строении стеклообразующих водно-электролитных растворов, сделанные не только на основании экспериментальных исследований, но и с помощью построенных нами схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования [10].

Следует отметить, что до сих пор нет однозначного мнения о величине КЧ иона лития в водных растворах его солей. В работе [15] методом молекулярной динамики исследованы водные растворы LiCl в широком интервале концентраций и температур. Согласно экспериментальным результатам данной работы, для иона Li^+ возможна и тетраэдрическая (КЧ = 4), и октаэдрическая (КЧ = 6) координация. В работе приводится большой список литературы по исследованию КЧ иона лития в водных растворах хлорида лития и дается анализ этих работ. Рентгеновские и нейтронографические эксперименты предполагают и тетраэдрическую, и октаэдрическую координацию иона лития в воде, а по данным Раман-спектроскопии КЧ иона лития в растворе равно

четырем. Количество работ, отдающих предпочтение КЧ = 4; практически равно числу работ, утверждающих, что КЧ для иона Li^+ равно шести.

Приведенные данные, полученные на большом экспериментальном материале с помощью современных физико-химических методов анализа и различных методов компьютерного моделирования, дают основание предположить, что для иона лития в водных растворах возможно два координационных числа: КЧ = 4 и КЧ = 6. Если это предположение верно, то такую возможность можно рассматривать как дополнительную увеличивающую число факторов, способствующих стеклообразованию (ибо любое усложнение системы способствует ее склонности к стеклообразованию).

Следует отметить еще одну особенность иона лития, способствующую особой прочности связи иона лития с молекулами воды, а именно только для ионов Li^+ энергетически выгодно образование второго гидратного слоя в водном растворе, в то время как для всех остальных щелочных ионов это невозможно [16].

Согласно выводам, сделанным Анжеллом в работе [2], водные растворы солей со сферическими или квазисферическими анионами (Cl^-, I^-) имеют низкие значения T_g и менее стабильны к кристаллизации, в то время как водные растворы солей с ассимитричными анионами (PO_4^{3-}, SO_4^{2-}) имеют значительно более высокие значения T_g и более стабильны к кристаллизации.

В связи с этим представлялось интересным провести сравнение стеклообразующей способности растворов систем LiCl — H_2O и Li_2SO_4 — H_2O с тем, чтобы посмотреть как изменится положение границ области стеклообразования при замене аниона Cl^{-1} на анион SO_4^{2-}.

Известно, что величина энергия связи иона SO_4^{2-} с молекулами воды почти в два раза выше, чем у иона Cl^{-1} (энергия водородной связи E_H для связи Cl^{-1}—H_2O составляет 4,0–4,2 ккал/связь, а для связи SO_4^{2-}—H_2O соответственно 7,4–8,2 ккал/связь [17]). Предполагалось, что и геометрия иона SO_4^{2-} (тетраэдр) больше способствует стеклообразованию, чем геометрия иона Cl^- (шар) [2].

Подробно экспериментальные результаты данной работы изложены в [18].

Удивительно, но факт: в системе Li_2SO_4 — H_2O явления стеклообразования не обнаружено. Поиск причин отсутствия явления стекло-

образования в этой системе заставляет рассмотреть характер взаимодействия хлорида и сульфата лития с водой. Для этого сравним диаграммы растворимости систем LiCl — H_2O, Li_2SO_4 — H_2O. Согласно работе [6], система Li_2SO_4 — H_2O является простой эвтектической с образованием одного кристаллогидрата состава $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Диаграмма растворимости системы LiCl — H_2O, как отмечалось выше, много сложнее.

Растворимость хлорида лития в воде 45 мас. % LiCl при 20 °С. Хлорид лития характеризуется положительным температурным коэффициентом растворимости. Растворимость сульфата лития ниже (25,8 мас. % Li_2SO_4 при 20 °С), при этом с ростом температуры растворимость сульфата лития в воде падает (отрицательный температурный коэффициент растворимости), что свидетельствует о том, что сульфат лития относится к солям второго типа [19]. Совершенно очевидно, что это обстоятельство не способствует стеклообразованию в системе Li_2SO_4 — H_2O из-за невозможности получить пересыщенный раствор за счет повышения температуры. Неблагоприятным фактором является и простое эвтектическое взаимодействие в системе Li_2SO_4 — H_2O с образованием всего лишь одного кристаллогидрата, так как известно [1, 20], что чем сложнее характер взаимодействия компонентов в системе, чем больше соединений в ней образуется, тем вероятнее преобладание беспорядка при охлаждении расплава, и, как следствие, возникновение явления стеклообразования.

На основании вышеизложенного можно, по-видимому, сделать следующее заключение: стеклообразование в системе LiCl — H_2O обусловлено возникновением в строении стеклообразующих растворов цепочек связей катион—вода—анион, соединенных между собой водородными связями, а значительная протяженность границ области стеклообразования, вероятно, связана с многообразием кристаллогидратов, образующихся в этой системе и, возможно, с особенностью взаимодействия иона лития с водой, а также большой вероятностью существования для иона лития КЧ равных и 4, и 6 (что опять же усложняет систему). Стеклообразование в системе Li_2SO_4 — H_2O по причине принадлежности сульфата лития к солям второго типа невозможно.

2. Система $ZnCl_2$ — H_2O

Система $ZnCl_2$ — H_2O с точки зрения стеклообразования очень интересна, и вот почему. Во-первых, среди систем типа MCl_n — H_2O

(где M — металлы I–IV групп и переходные элементы других групп, а n = 1–4) она имеет наибольшую область стеклообразования (протяженность границ в этой системе больше по сравнению с другими водно-хлоридными системами в 1,5–10 раз) [2], и, во-вторых, известны только два безводных галогенида, образующих стекла, и один из них это — $ZnCl_2$. Согласно [2], область стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O простирается от 5 до 35 мол. % $ZnCl_2$, а T_g стекла в области стеклообразования изменяется от –123 до –55 °C.

Представлялось интересным исследовать механизм явления стеклообразования и определить структурные группировки, отвечающие за этот процесс в системе $ZnCl_2$ — H_2O. Кроме того, предполагалась возможность существования второй области стеклообразования с большим содержанием хлорида цинка по аналогии с системой $Al(NO_3)_3$ — H_2O: в этой системе, согласно [2], была установлена одна область стеклообразования, а нами в работе [21] была обнаружена и вторая.

Учитывая высокую гигроскопичность хлорида цинка осуществлялся постоянный контроль за содержанием воды в образце. Перед приготовлением раствора нужной концентрации образцы выдерживали до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 130 °C. Подробности эксперимента приведены в работе [22].

Хлорид цинка хорошо растворим в воде — 78,6 мас. % $ZnCl_2$ при T = 20 °C. С ростом температуры растворимость возрастает. Интересно отметить, что даже при комнатной температуре водный раствор хлорида цинка представляет собой очень вязкую прозрачную жидкость. Методом испарения насыщенных водных растворов установлены границы области стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O. Они простираются от 5,5 мол. % до 33 мол. % $ZnCl_2$, что соответствует соотношению между компонентами $ZnCl_2 \cdot 17H_2O$ — $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$. Небольшое отличие в положении границ области стеклообразования, по сравнению с установленными в работе [2] (5,5 мол. % $ZnCl_2$ — 35 мол. % $ZnCl_2$), очевидно, связано с тем, что в нашей работе исследовались образцы с большей массой и с меньшими скоростями охлаждения.

Границы области стеклообразования для образцов, являющихся при комнатной температуре гомогенными прозрачными растворами разной степени вязкости, устанавливали по прозрачности этих растворов, замороженных в жидком азоте [2]. Следует отметить, что при изъятии из жидкого азота стеклообразные образцы при возвращении в жидкое

состояние проходили превращение «стекло — раствор» по-разному: те из них, состав которых соответствовал интервалу концентраций от 7 до 11 молекул воды на одну молекулу хлорида цинка, проходили этот путь без кристаллизации, что свидетельствует об их большей стабильности к кристаллизации по сравнению стеклообразующими образцами других составов, которые проходили этот путь через кристаллизацию, причем составы $ZnCl_2 \cdot (4–2)H_2O$ кристаллизовались очень быстро.

Исходя из того, что безводный хлорид цинка может существовать в стеклообразном состоянии, а его водные растворы также стеклуются, представлялось интересным проверить возможность существования непрерывного перехода стеклообразующих составов системы $ZnCl_2$ — H_2O в стеклообразный хлорид цинка по аналогии с нитратными системами типа $M^{I} NO_3$ — $M^{II}(NO_3)_2$ — H_2O, в которых область стеклообразования простирается непрерывно от бинарной водной системы $M(NO_3)_2$ — H_2O до бинарной безводной $M^{I}NO_3$ — $M^{II}(NO_3)_2$ за счет непрерывного перехода полимерных группировок, образованных посредством водородных связей к полимерным группировкам на основе связей катион—анион [20].

С этой целью были предприняты попытки получить в стеклообразном состоянии образцы за пределами границ области стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O, используя метод сплавления компонентов в запаянных ампулах. Были приготовлены образцы составов: № 1 — $ZnCl_2 \cdot 1{,}3H_2O$; № 2 — $ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$; № 3 — $ZnCl_2 \cdot 0{,}2H_2O$. Выбор образцов был продиктован следующими причинами: первый образец интересен тем, что известна структура кристаллогидрата такого состава [23]. Отметим, что согласно диаграммы растворимости [6], в системе $ZnCl_2$ — H_2O образуется пять кристаллогидратов, но кристаллогидрат такого состава в равновесных условиях не существует. Образец № 2 просто промежуточный, а вот образец состава № 3 — это вынужденный вариант, потому что в наших условиях не удалось получить безводный хлорид цинка. Образец № 3 — соответствует максимально возможному в наших условиях обезвоживанию гидрата хлорид цинка.

Запаянные пробирки с веществами помещались в печь и выдерживались при температуре 300 °С в течение 30 минут. При изъятии из печи во всех пробирках были прозрачные расплавы темного цвета, которые при охлаждении быстро кристаллизовались. Следовательно,

между областью стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O (5,5–33 мол. % $ZnCl_2$) и безводным хлоридом цинка, способным существовать и в кристаллическом, и стеклообразном состоянии явления стеклообразования нами не обнаружено.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных предполагает, что, по-видимому, структурные группировки, отвечающие за процесс стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O и в стеклообразном безводном хлориде цинка — различны.

Способность $ZnCl_2$ образовывать стекла впервые обнаружена в работе [24]. Получение безводного хлорида цинка задача сложная, требующая специальной установки, позволяющей провести полную дегидратацию при температуре на 50° выше температуры плавления $ZnCl_2$ в токе сухого N_2. Стеклообразные образцы получали закалкой расплава в охлажденный до температуры –23 °С безводный этиловый спирт. T_g безводного стеклообразного хлорида цинка равна 102,5 °С.

Кристаллохимия хлорида цинка [25] очень сложна, так как он существует в виде четырех полиморфных модификаций с разной последовательностью слоев в структуре, но во всех четырех структурах тетраэдры $[ZnCl_4]^{2-}$ связаны между собой через 4 общие вершины, таким образом, структуры модификаций $ZnCl_2$ оказались близки к структурам таких известных стеклообразователей, как GeO_2 и SiO_2 [1].

В работах [26, 27] исследованы Раман и ИК-спектры спектры жидкой фазы $ZnCl_2$ вблизи температуры плавления и стеклофазы при Т = 20 °С, а также кристаллического $ZnCl_2$. Анализ спектров показал, что несмотря на различие агрегатных состояний хлорида цинка, тетраэдрические группировки $[ZnCl_4]^2$, связанные в «полимерную сетку», определяют строение и расплава, и кристалла, и стекла [28].

Разносторонние исследования водных растворов галогенидов двухвалентных переходных металлов, в том числе $ZnCl_2$, с использованием методов СКР (метод спонтанного комбинационного рассеяния), рассеяния нейтронов, EXAFS [26, 29, 30] привели итальянских ученых к фундаментальному выводу о том, что в растворах этих солей, начиная с концентраций 2–3 мол. %, возникают отдельные образования «структурированной» жидкости, приближающейся к структуре растворенного вещества. Раман спектры [31] показывают, что в зависимости от концентрации хлорида цинка в водном растворе присутствуют группировки: $Zn[(H_2O)_6]^{2+}$, $ZnCl^+(aq)$, $ZnCl_2(aq)$ $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$.

На основании данных, полученных в работе [32] при изучении температуры стеклования, вязкости, электропроводности, мольного объема в водно-солевых системах, в том числе и в системе $ZnCl_2$ — H_2O, сделано предположение, что свойства растворов содержащих более 6 молекул воды на одну молекулу соли, вероятно, определяются образованием разнообразных комплексных группировок, а при соотношении менее 6 молекул воды на одну молекулу соли свойства растворов обусловлены главным образом наличием группировки на основе тетрахлорцинканат-иона $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$. Вариант, когда на одну молекулу соли приходится 6 молекул воды, является промежуточным.

Учитывая литературные данные и экспериментальный факт, что границы области стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O простираются в пределах соотношения между компонентами $ZnCl_2 \cdot 17H_2O$ — $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, представляется возможным предположить, какие структурные группировки отвечают за процесс стеклообразования в данной системе.

Известно, что в разбавленных водных растворах каждая частица растворенного вещества находится в окружении нескольких слоев из молекул воды. С ростом концентрации вещества количество слоев уменьшается вплоть до образования структурных группировок, приближающихся по составу к структуре безводного вещества, в данном случае хлорида цинка. Учитывая размеры ионов, составляющих молекулу хлорида цинка (радиусы ионов Zn^{2+} и Cl^- соответственно равны 0,83 и 1,81 Å [25]) и энергию их связи с молекулами воды (энтальпия их образования в водных растворах соответственно $\Delta H_{Zn^{2+}} = 746,5$ и $\Delta H_{Cl^-} = 617,1$ кДж/моль [33]), их координационные числа по воде (для Zn^{2+} и Cl^- КЧ = 6), представляется возможным (по аналогии с работой [20]) начать рассмотрение вопроса о перегруппировках, отвечающих за процесс стеклообразования в изучаемой системе, с положения, когда все три «части» (1 ион Zn^{2+} и 2 иона Cl^-, см. схему на рис. 2) «молекулы» хлорида цинка имеют полностью заполненными первую координационную сферу молекулами воды.

Тогда на одну формульную единицу хлорида цинка приходится 18 молекул воды, что соответствует составу 4,5 мол. % $ZnCl_2$ (этот состав находится за пределами границ области стеклообразования системы $ZnCl_2$ — H_2O). Из представленной схемы видно, что между ионом цинка и двумя ближайшими ионами хлора действует 6 связей одного

типа Zn^{2+}—$2H_2O$—Cl^-, а 6 молекул воды (по 3 от двух ионов хлора, напрямую не связанные с ионом цинка) являются концевыми и в схеме, отображающей систему связей катион—вода—анион (в рамках одной схематичной «молекулы», заключенной в квадратные скобки) не учитываются, так как играют особую роль: через них осуществляется водородная связь между соседними «молекулами» $ZnCl_2$. Поскольку ион цинка сильнее удерживает воду по сравнению с ионами хлора [33], естественно ожидать, что при дегидратации молекулы воды будут легче уходить из координационной сферы ионов хлора, причем в первую очередь из той части координационной сферы иона хлора, которая напрямую не связана с катионом (1 этап дегидратации). Исходя из этого, первыми последовательно удаляются молекулы воды, связанные с концевыми ионами хлора, вплоть до того момента, когда на концах останется две молекулы воды по одной с каждой стороны, необходимые для обеспечения водородной связи с соседними «молекулами» соли. Первый этап обезвоживания заканчивается на составе $ZnCl_2 \cdot 14H_2O$ и внутри «молекулы» действует только один тип связи Zn^{2+}—$2H_2O$—Cl^-. Стеклообразующие составы, строение которых преимущественно обусловлено этим типом связи, согласно экспериментальным данным, нестабильны к кристаллизации.

В ходе дальнейшей дегидратации сначала удаляются молекулы воды из сферы иона хлора, напрямую связанные с ионом цинка (2 этап дегидратации) и это приводит, во-первых, к увеличению и разнообразию в типах связей, действующих внутри схематичной молекулы (возникают

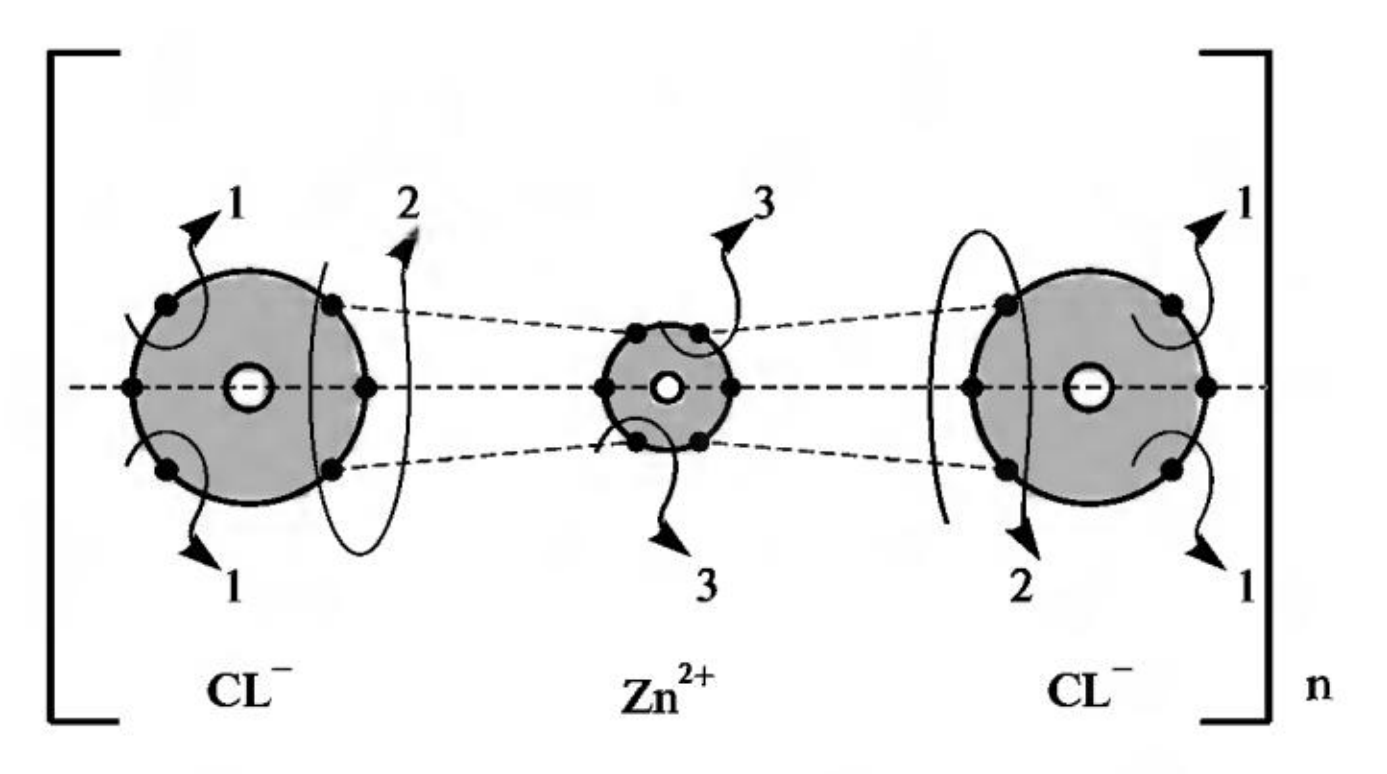


Рис. 2. Схема возможных связей внутри схематической «молекулы» $ZnCl_2$. Молекулы воды изображены точками

два типа связи Zn^{2+}—$2H_2O$—Cl^- и Zn^{2+}—H_2O—Cl) и, во-вторых, к возникновению новой более сильной связи, при которой между ионами цинка и хлора находится только одна молекула воды. Этот набор связей отвечает составам $ZnCl_2 \cdot 13H_2O$—$ZnCl_2 \cdot 9H_2O$. И усиление прочности связей, и их разнообразие способствуют, по-видимому, процессу стеклообразования, о чем и свидетельствует экспериментальный факт: начиная с состава $ZnCl_2 \cdot 11H_2O$ вплоть до состава $ZnCl_2 \cdot 7H_2O$ — это самые устойчивые к кристаллизации стеклообразующие составы. Составу $ZnCl_2 \cdot 11H_2O$ отвечает набор связей: 3 связи Zn^{2+}—$2H_2O$—Cl^- и 3 связи Zn^{2+}—H_2O—Cl (плюс 2 молекулы воды концевых). Процесс удаления молекул воды из сферы ионов хлора, напрямую связанных с ионом цинка, заканчивается на составе $ZnCl_2 \cdot 8H_2O$ (6 связей Zn^{2+}—H_2O—Cl^- плюс $2H_2O$ — концевых) и заканчивается 2 этап удаления воды.

Дальнейшее обезвоживание предполагает удаление молекул воды уже из координационной сферы иона цинка и возникновение новой сильной связи Zn^{2+}—Cl^- (3 этап). Логично было бы продолжить эту схему последующим удалением молекул воды из октаэдра цинка вплоть до состава $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$, который лежит на границе области стеклообразования системы $ZnCl_2$ — H_2O, однако результаты работы [23] не позволяют этого сделать, и вот почему.

Для того чтобы понять, что происходит за пределами границ области стеклообразования, воспользуемся результатами работы [23], в которой исследована кристаллическая структура кристаллогидрата состава — $ZnCl_2 \cdot 1{,}3H_2O$. Согласно этой работе (см. рис. 3), 2/3 атомов цинка в структуре этого кристаллогидрата имеют тетраэдрическое окружение, состоящее из ионов хлора; они образуют бесконечные цепочки состава $(ZnCl_3)_n^{n-}$; а остальные атомы цинка располагаются между этими цепочками и имеют окружение в виде октаэдра, образованное четырьмя молекулами воды и двумя ионами хлора из цепочек. Уэллс [20] предлагает записать структурную формулу этого соединения в виде $(Zn^{тетр}Cl_3)_2 \cdot [Zn^{окт}(H_2O)_4]$.

Известно, что основной мотив кристаллического и стеклообразного хлорида цинка, — это тетраэдры $[ZnCl_4]^{2-}$, связанные в полимерную сетку [25, 26]. Исходя из выводов этих работ, а также работ [23, 31], очевидно, что за пределами области стеклообразования основной структурный мотив определяется связью Zn^{2+}—Cl^-. Поэтому, возвра-

щаясь к схеме, представляется возможным провести на 3 этапе удаление только двух молекул воды из первой координационной сферы иона цинка, а затем и двух концевых молекул воды от двух ионов хлора, чтобы сохранить в октаэдре четыре молекулы воды. Тогда внутри схематичной молекулы будут действовать два типа связи: 4 связи Zn^{2+}—H_2O—Cl и 2 связи Zn^{2+}—Cl^-. Сшивание этих октаэдров в полимерную цепь может, по-видимому, осуществляться через водородную связь за счет молекул воды, действующих между соседними молекулами хлорида цинка, но связь эта явно слабая, о чем свидетельствует быстрая кристаллизация составов $ZnCl_2 \cdot (4–2)H_2O$.

Принимая во внимание выводы [23], можно, по-видимому, предположить, что начиная с состава $ZnCl_2 \cdot 4H_2O$ до состава $ZnCl_2 \cdot 1{,}3H_2O$, идет процесс увеличения доли связей Zn^{2+}—Cl^- и уменьшения доли связей Zn^{2+}—H_2O—Cl^-, т. е увеличение тетраэдрических группировок взамен октаэдрических, и на составе $ZnCl_2 \cdot 1{,}3H_2O$, согласно данным РСА, соотношение между ними составляет 2 : 1 (см. рис. 3).

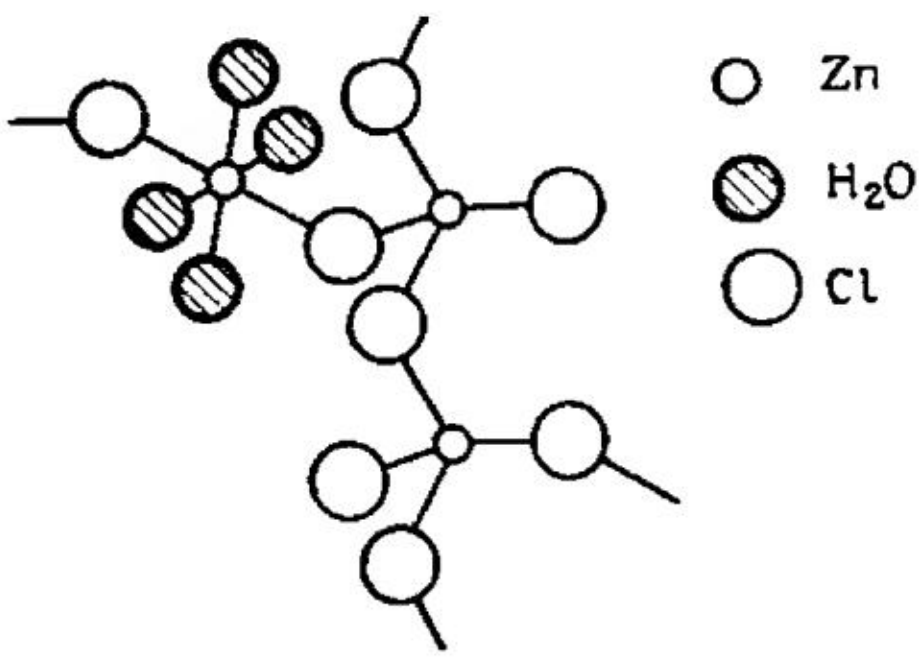


Рис. 3. Кристаллическая структура $ZnCl_2 \cdot 1{,}3H_2O$ [25]

Таким образом, наличие в схеме связей Zn^{2+}—nH_2O—Cl^- (т. е наличие аквакомплексов в виде октаэдров) и связи Zn^{2+}—Cl^- подтверждается структурными исследованиями кристаллогидрата состава $ZnCl_2 \cdot 1{,}3H_2O$.

Следовательно, можно с большой долей вероятности предположить, что стеклообразование в системе $ZnCl_2$ — H_2O есть результат возникновения полимерных образований за счет водородных связей, действующих между молекулами хлорида цинка и воды при появлении

определенного набора типов связей в аквакомплексах хлорида цинка: Zn^{2+}—$2H_2O$—Cl^-, Zn^{2+}—H_2O—Cl^- и связи Zn^{2+}—Cl^-, причем комбинации этих типов связей и их количество определяют стабильность к кристаллизации стеклообразующих образцов системы.

В отличие от нитратных систем [20] в системе $ZnCl_2$ — H_2O нет непрерывной области стеклообразования, включающей в себя стеклообразный хлорид цинка. Между верхней границей области стеклообразования и хлоридом цинка, который может существовать в стеклообразном состоянии, есть область составов, не склонных к стеклообразованию. Причиной тому, скорее всего, является разная природа связей, определяющая процесс полимеризации, отвечающий за явление стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O и в стеклообразном хлориде цинка. В границах области стеклообразования системы $ZnCl_2$ — H_2O полимеризация аквакомплексов осуществляется за счет водородных связей, а в стеклообразном хлориде цинка ионные комплексы $[ZnCl_4]^{2-}$ образуют «полимерную сетку» через четыре общие вершины [25, 26] по аналогии с сетчатыми структурами GeO_2SiO_2.

3. Система $AlCl_3$ — H_2O

Согласно работе [6], система $AlCl_3$ — H_2O являются простой эвтектической с образованием одного кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

В системе $AlCl_3$ — H_2O — одна область стеклообразования, которая простирается от 3 до 6 мол. % $AlCl_3$ [2]. При комнатной температуре стеклообразующие растворы этой системы — прозрачные, слегка вязкие жидкости, T_g которых находится в интервале температур от –135 до –105 °C [2].

Структура кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, согласно данным нейтроно- и рентгеноструктурного исследования, состоит из октаэдрических катионов $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и анионов $Cl,^-$ связанных между собой системой водородных связей [34].

В работе [35] на основании результатов исследования стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — H_2O методом ИК-спектроскопии делается предположение, что причиной стеклообразования в этой системе является возникновение в строении стеклообразующих растворов цепочек связей катион—вода—анион, связанных между собой водородными связями.

Представляется интересным провести сравнение стеклообразующей способности растворов систем $AlCl_3$ — H_2O и LiCl — H_2O, главным образом по причине резкого различия в протяженности границ их областей стеклообразования. Из работы [2] следует, что область стеклообразования в системе LiCl — H_2O более чем в пять раз превышает по размерам область стеклообразования в системе $AlCl_3$ — H_2O. Это кажется нелогичным, потому что ион алюминия обладает сильной связью с молекулами воды. Известно, что энтальпия образования катионов в водных растворах для иона Al^{3+} (195,5 ккал /г-ион) почти в пять раз превышает этот параметр для иона Li^+ (40,9 ккал/г-ион) [33]. Исходя из этого возникает вопрос: чем объяснить большую стеклообразующую способность растворов системы LiCl — H_2O по с равнению с растворами системы $AlCl_3$ — H_2O, принимая во внимание более сильную связь молекул воды с ионом алюминия по сравнению со связью иона лития с молекулами водой и одинаковый тип связи, преобладающий в строении стеклообразующих растворов обеих систем (связь катион—вода—анион).

Для этого сравним диаграммы растворимости систем LiCl — H_2O и $AlCl_3$ — H_2O. Как уже отмечалось, согласно работе [6], система $AlCl_3$ — H_2O — простая эвтектическая с образованием одного кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Диаграмма состояния системы LiCl — H_2O много сложнее, в ней образуется четыре кристаллогидрата: $LiCl \cdot 5H_2O$, $LiCl \cdot 3H_2O$, $LiCl \cdot 2H_2O$ и $LiCl \cdot H_2O$.

Известно [1, 20], что чем сложнее характер взаимодействия компонентов в системе, т. е. чем больше соединений в ней образуется, тем вероятнее преобладание беспорядка при охлаждении расплава, и, как следствие, возникновение явления стеклообразования. Исходя из этого факта преимущество системы LiCl — H_2O над системой $AlCl_3$ — H_2O является очевидным.

Кроме того, следует учитывать и особенность связи иона лития с водой (только для иона лития энергетически выгодно образование второго гидратного слоя [16]), а также большой вероятностью существования для иона лития КЧ равных и 4, и 6 (что опять же усложняет систему).

Таким образом, и более сложный характер взаимодействия компонентов в системе LiCl — H_2O по сравнению с системой $AlCl_3$ — H_2O, и особенность иона лития во взаимодействии с молекулами воды

в водных растворах, по-видимому, являются причиной большей склонностью к стеклообразованию водных растворов хлорида лития по сравнению с водными растворами хлорида алюминия.

Системы NH_4F — H_2O, NH_4HF_2 — H_2O

Среди водно-электролитных систем фторидные системы занимают особое место по причине наличия в них сильных водородных связей типа N···H···F. В первую очередь это относится к системам, в состав которых входят кислые соли, так как в них присутствует ион $(FHF)^-$, обладающий максимальной величиной энергии водородной связи, равной ≈ 40 ккал/моль, что сопоставимо с энергией ковалентной связи [36, 37].

Объектами настоящего исследования стали системы NH_4F — H_2O и NH_4HF_2 — H_2O. Представлялось интересным выяснить причины, обусловливающие принципиальное различие в характере взаимодействия этих солей с водой (о чем свидетельствуют их диаграммы растворимости [6]) и способность растворов этих систем к стеклообразованию. Дополнительный интерес был вызван тем обстоятельством, что фторид аммония — единственная соль, которая образует со льдом широкий ряд твердых растворов.

Подробно результаты исследований представлены в работе [38].

4. Система NH_4F — H_2O

Границы области стеклообразования в системе NH_4F — H_2O установлены впервые нами по прозрачности растворов, замороженных в жидком азоте по методике [2]. Область стеклообразования простирается от 8 до 23 мол. % NH_4F, что соответствует соотношению между компонентами соответственно $NH_4F \cdot 11H_2O$ и $NH_4F \cdot 3{,}5H_2O$. При нагревании для всех стеклообразующих растворов переход стекло—раствор идет через кристаллизацию.

Согласно [6], в системе NH_4F — H_2O в области от 0 до 7,44 мол. % NH_4F существует непрерывный ряд твердых растворов. Причиной существования твердых растворов является структурное подобие NH_4F и льда (структуру NH_4F можно получить из структуры льда I, заменив половину молекул H_2O на ионы NH_4,$^+$ а вторую половину на ионы F^-).

Очень интересен тот факт, что конец области существования твердых растворов (7,44 мол. % NH_4F) и начало области стеклообразования (8 мол. % NH_4F) почти совпадают. Таким образом, в очень узком интервале концентраций происходит резкий переход от структуры связей на основе молекул воды (структура воды) к полимерным цепочкам связей катиона и аниона через молекулы воды [20, 35].

При рассмотрении вариантов возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования системы NH_4F — H_2O, будет учитываться информация о строении кристаллических фаз и водных растворов данной системы.

Известно, что NH_4F кристаллизуется в структуре вюрцита [25]. Отдельными элементами кристалла фтористого аммония являются ионы F^- и NH_4^+. Последний имеет тетраэдрическую конфигурацию, согласно которой в кристалле каждый атом азота окружен четырьмя атомами фтора. В результате получается структура с сильной направленностью водородных связей N···H···F длиной 2,71 Å.

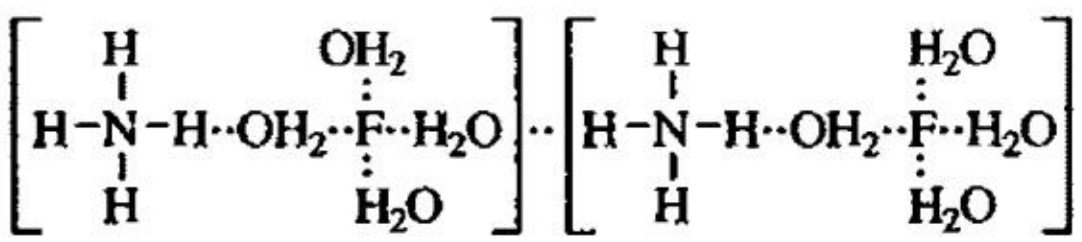
В водных растворах фторида аммония координационные числа ионов аммония и фтора равны четырем [39]. Следует подчеркнуть, что для иона фтора энергия гидратации высока $\Delta H = -187{,}3$ ккал/г.-ион [40] и, следовательно, связь $F^-\cdots H_2O$ — сильная водородная.

Рассмотрение схемы структурных перегруппировок возможных в границах области стеклообразования представляется целесообразным начать с состава $NH_4F \cdot 12H_2O$, который лежит за пределами области стеклообразования. Учитывая высокую энергию гидратации иона фтора, можно предположить, что для этого состава 12 молекул воды распределятся между ионами NH_4^+ и F^- следующим образом: для иона аммония заполнена первая координационная сфера, т. е. на него приходится 4 молекулы воды; для иона фтора заполнена не только первая координационная сфера, но и вторая, т. е. имеется 8 молекул воды. Таким образом, по всем направлениям между катионом и анионом возможна связь через 3 молекулы воды. Исходя из того, что состав $NH_4F \cdot 12H_2O$ не входит в область стеклообразования, по-видимому, можно предположить, что в строении образца данного состава преобладает слабая связь $K\cdots 3H_2O\cdots A$ (где K — катион, A — анион), которая не способствует стеклообразованию. С уменьшением количества молекул воды при переходе к более концентрированному раствору уменьшается доля слабых связей $K\cdots 3H_2O\cdots A$ и, уже начиная с состава $NH_4F \cdot 11H_2O$

(стеклообразующий состав), в системе возникают более сильные связи К—$2H_2O$—А, вероятно, и способствующие полимеризации. Таким образом, вплоть до состава $NH_4F \cdot 8H_2O$ в системе действуют два разных по силе типа связей К—$3H_2O$—А и К—$2H_2O$—А, что также способствует стеклообразующей способности растворов данной области концентраций.

При соотношении компонентов $NH_4F : 8H_2O$ между катионом и анионом связь возможна только через 2 молекулы воды. При дегидратации, вплоть до состава $NH_4F \cdot 4H_2O$, действуют связи К—$2H_2O$—А и еще более сильные связи К—H_2O—А, а для состава $NH_4F \cdot 4H_2O$ уже только связи К—H_2O—А. Дальнейшая дегидратация приводит к возникновению сильно направленных связей N—H—F, что, скорее всего, и является причиной кристаллизации. Итак, наличие связей К—$3H_2O$—А не способствует стеклообразованию, потому что они недостаточно сильные для создания прочных полимерных образований, а связь N—H—F слишком жесткая, направленная и потому способствует созданию порядка и приводит к быстрой кристаллизации раствора при охлаждении. Таким образом, можно предположить, что стеклообразование в системе NH_4F — H_2O обусловлено наличием цепочек связей К—$2H_2O$—А и К—H_2O—А, способных к полимеризации через водородную связь.

Для иллюстрации предлагаемых рассуждений рассмотрим схему связей для состава $NH_4F \cdot 4H_2O$:



Из схемы видно, что одна молекула NH_4F (структурная единица которой выделена в квадратные скобки) имеет шесть внутримолекулярных связей (три через азот и три через фтор).

Были исследованы ИК-спектры кристаллов NH_4Cl, NH_4F, NH_4HF_2 насыщенных растворов NH_4Cl, NH_4HF_2 и растворов фторида аммония с концентрациями 5, 10, 20, 21 мол. % NH_4F (рис. 4).

В спектрах кристаллических соединений выделяются полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям тетраэдрического иона аммония ν_4 (для NH_4Cl — 1405 см$^{-1}$, для NH_4F — 1485 см$^{-1}$),

и широкие полосы с максимумами в области 3100–3200 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям иона амония [41]. Кроме того, в спектре фторида аммония присутствуют две интенсивные полосы с максимумами при 2005 и 2275 $см^{-1}$. Эти полосы относятся к составным колебаниям $\nu_4 + \nu_e$ и $\nu_2 + \nu_6$ соответственно [42]. В спектре NH_4F частота деформационных колебаний, равная 1485 $см^{-1}$, больше чем в спектрах других аммонийных солей. Это обстоятельство в сочетании с наличием интенсивных полос при 2005 и 2275 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что в кристаллическом фториде аммония водородные связи намного прочнее, чем в других аммонийных солях [43].

При переходе от солей к растворам характер спектра меняется: полоса, соответствующая ν_4, смещается до 1470 $см^{-1}$ для растворов NH_4F, а для раствора NH_4Cl до 1460 $см^{-1}$. Появляются полосы, отвечающие деформационным колебаниям воды при 1650 $см^{-1}$, и сложная широкая полоса в области 3200–3600 $см^{-1}$, отвечающая симметричным валентным колебаниям молекул воды. Полосы составных колебаний 2005 и 2275 $см^{-1}$ в спектрах водных растворов фторида аммония отсутствуют.

Принципиально важным является возникновение в спектрах водных растворов фторида аммония интенсивной полосы с частотой 1920 $см^{-1}$, причем только в растворах, отвечающих по составу области стеклообразования (10, 20, 21,5 мол. % NH_4F). В относительно разбавленных растворах, состав которых приходится на область твердых растворов системы NH_4F — H_2O, эта полоса отсутствует. Нет этой полосы и в спектрах насыщенных водных растворов хлорида и формиата аммония. Появление полосы с частотой 1920 $см^{-1}$, возможно, может быть связано с составными колебаниями группировок NH_4F—H_2O или NH_4—H_2O—F. Так как в спектре кристаллического фторида аммония сильным водородным связям соответствуют полосы составных колебаний при 2200 и 2275 $см^{-1}$, которых в спектрах водных растворов нет, то возникновение новой полосы колебаний при 1920 $см^{-1}$ в спектрах стеклообразующих образцов, по-видимому, вызвано включением в колебательную систему молекул воды, а сдвиг частоты в более низкую часть спектра может свидетельствовать об усилении водородной связи в этих образцах по сравнению со связью, действующей в кристаллическом фториде аммония [44].

Таким образом, можно предположить, что появление в спектре новой полосы связано с существованием в строении растворов, принад-

лежащих по составу области стеклообразования системы NH_4F — H_2O, принципиально иных связей, которых нет ни в разбавленных растворах этой системы, ни в структуре NH_4F.

Проведенный выше анализ возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования, привел к выводу о том, что стеклообразование в системе NH_4F — H_2O обусловлено наличием цепочек связей К—$2H_2O$—А и К—H_2O—А, способных к полимеризации. Результаты исследования ИК-спектров кристаллического NH_4F и его водных растворов свидетельствуют о появлении в спектрах растворов, отвечающих по составу области стеклообразования, новой полосы при 1920 $см^{-1}$. Сопоставление этих двух факторов позволяет сделать вывод о том, что, возможно, частота 1920 $см^{-1}$ соответствует составным колебаниям группировок К—H_2O—А, связанных сильными водородными связями F^-—H_2O, отвечающими за стеклообразование в этой системе.

Из рис. 4 также следует, что с увеличением концентрации воды в стеклообразующих растворах интенсивность полосы 1920 $см^{-1}$ падает. Для состава 10 мол. % NH_4F (соотношение компонентов NH_4F : $9H_2O$) она минимальна. Согласно сделанным выше предположениям, в строении раствора этого состава между катионом и анионом в основном действуют связи К—$2H_2O$—А. В строении же растворов состава 20, 21 мол. % NH_4F между катионом и анионом главным образом возможна связь К—H_2O—А. Исходя из этого, можно предположить, что интенсивность полосы 1920 $см^{-1}$ может служить критерием силы водородной связи между катионом и анионом через воду. И действительно, сила связи между катионом и анионом через две молекулы воды К—$2H_2O$—А (состав 10 мол. % NH_4F, интенсивность полосы минимальна), естественно, слабее силы связи К—H_2O—А, определяющей строение двух других стеклообразующих составов, в ИК-спектрах которых наблюдается интенсивная полоса с частотой 1920 $см^{-1}$.

Очень сложной оказалась задача проведения термических исследований стеклообразующих растворов NH_4F — H_2O. Это можно объяснить рядом причин: и слабой стабильностью к кристаллизации стеклообразующих составов данной системы, и особенностью взаимодействия компонентов в системе NH_4F — H_2O, которое сопровождается образованием твердых растворов. Стабильность к кристаллизации водно-электролитных стекол зависит от целого ряда факторов, в том числе

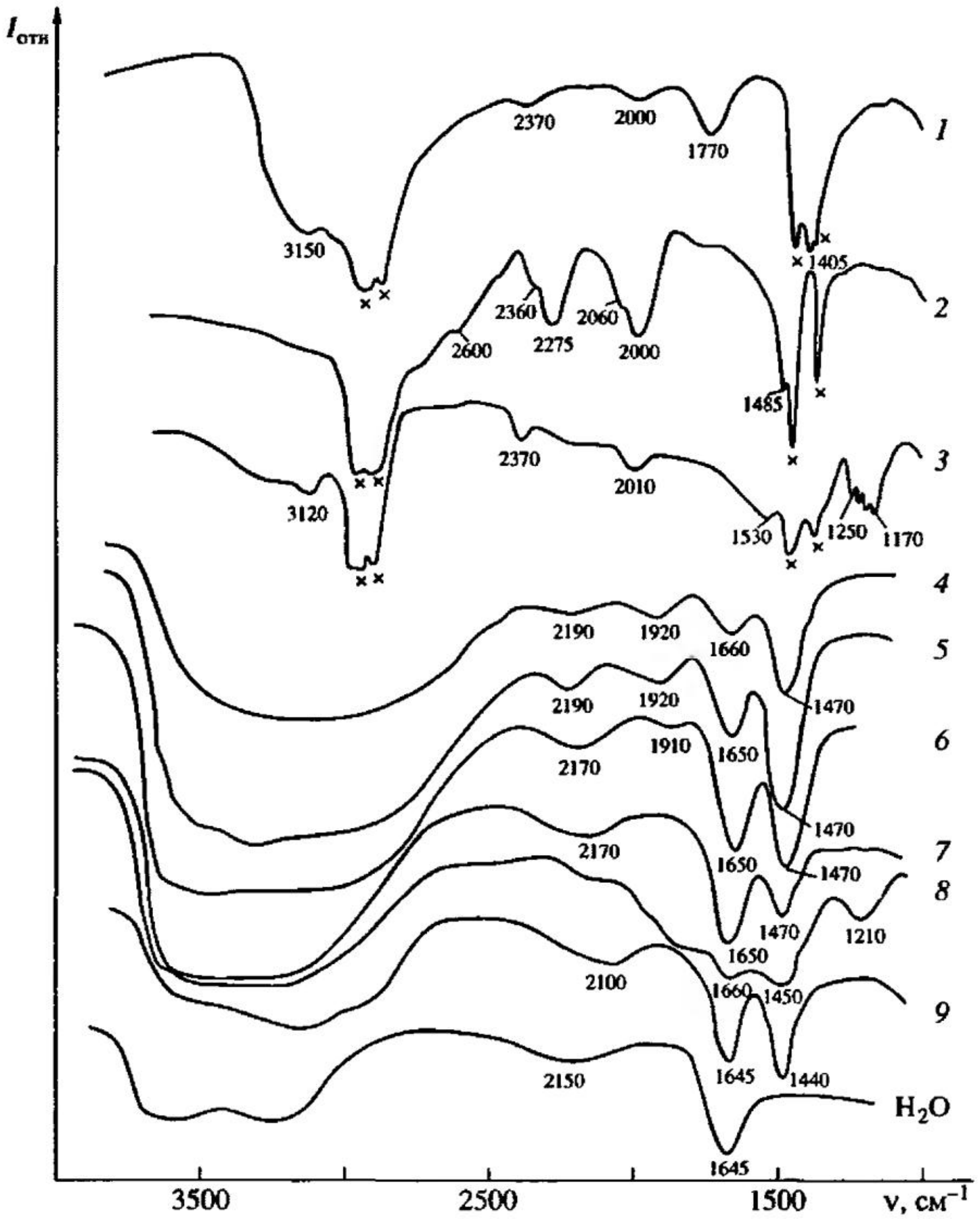


Рис. 4. ИК-спектры кристаллических NH_4Cl (1), NH_4F (2), NH_4HF_2 (3); водных растворов NH_4F с концентрациями (мол. %): 21 (4), 20 (5), 10 (6), 5 (7); насыщенных водных растворов NH_4HF_2 (8), NH_4Cl (9)

и от геометрии аниона [2, 20]. Геометрия маленького сферического иона F^- — фактор, не способствующий стабильности стеклообразного состояния, что и проявляется в процессе нагревания. Известно, что максимальной стеклообразующей способностью обладают стекла, состав которых соответствует составу эвтектики [1], исходя из этого исследовались стеклообразующие образцы, по составу находящиеся вблизи эвтектики. Однако и это ухищрение не решало полностью проблему, так как в свою очередь вызывало дополнительную трудность, заключающуюся в близости температур ликвидуса и солидуса для этих составов.

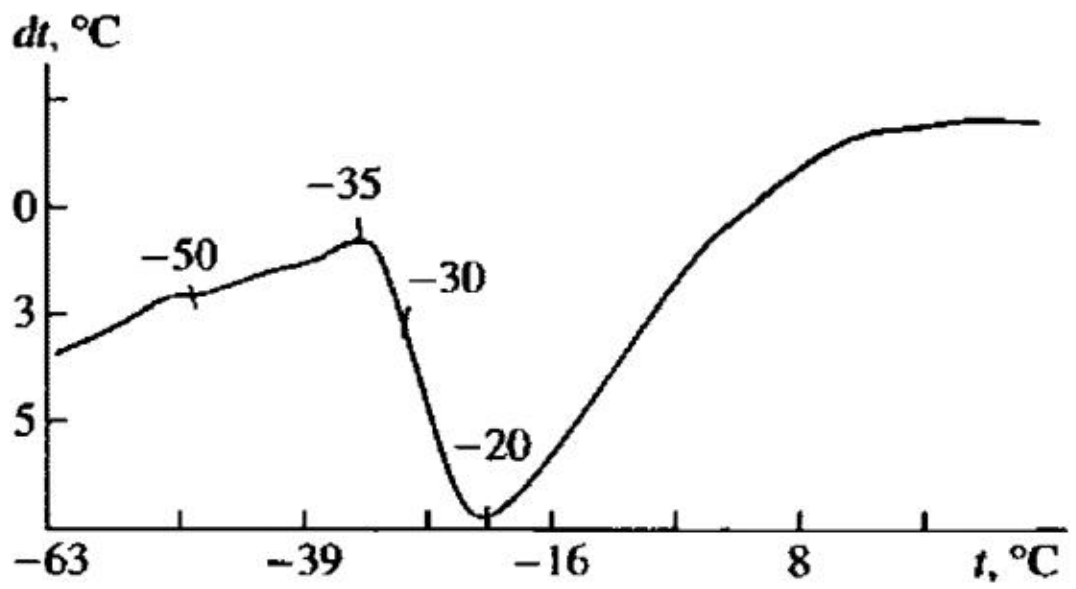


Рис. 5. Кривая нагревания стеклообразующего образца системы NH_4F — H_2O

На рис. 5 приведена дифференциальная кривая нагревания стеклообразующего образца, содержащего 16 мол. % NH_4F, на которой для наглядности сделаны температурные отметки, спроецированные с кривой нагревания $t = \varphi(\tau)$. Из рисунка видно, что на кривой присутствует эффект температуры стеклования T_g при температуре –50 °C, слабый экзоэффект кристаллизации при температуре –35 °C и эндоэффект плавления при –30 °C. Известно [45], что благодаря близкому энергосодержанию стекол и жидкостей величины тепловых эффектов кристаллизации стекол и эффекта плавления почти одинаковы; поэтому и площадки пиков для указанных процессов почти тождественны. Слабая интенсивность экзоэффекта кристаллизации, характерная для кривых нагревания стеклообразующих составов системы NH_4F — H_2O, по-видимому, обусловлена подобием исходных компонентов и, как следствие, характером их взаимодействия.

В работе [46] исследована удельная электропроводность водных растворов фторида аммония. На основании данных, полученных в этой работе, нами проведен расчет энергии активации электропроводности для растворов системы NH_4F — H_2O.

На рис. 6 приведена диаграмма растворимости системы NH_4F — H_2O [47], изотерма удельной электропроводности при 25 °С [46] и кривая энергии активации электропроводности, рассчитанная по данным [46]. Из рисунка видно, что в области стеклообразования наблюдается резкий рост энергии активации электропроводности, что является общим свойством для всех стеклообразующих составов водно-электролитных систем [48, 49].

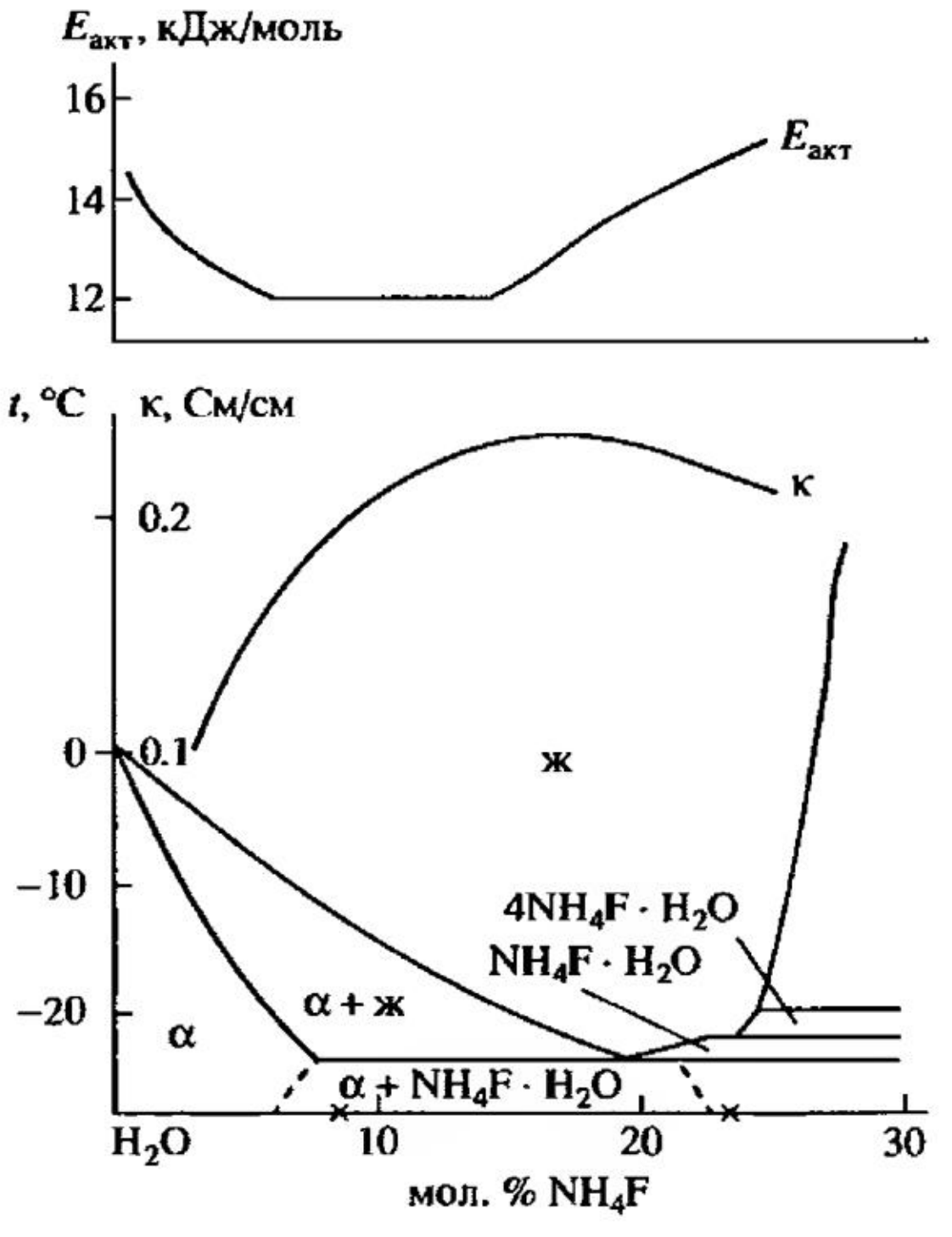


Рис. 6. Диаграмма растворимости системы NH_4F — H_2O [47]; изотерма удельной электропроводности (к) при 25 °С и энергия активации электропроводности (Еак) в водных растворах NH_4F

5. Система NH_4HF_2 — H_2O

По аналогии с системой NH_4F — H_2O предполагалось обнаружить явление стеклообразования и в системе NH_4HF_2 — H_2O. Проводя исследования водных растворов этой системы на предмет их стеклообразующей способности тем же методом [2], что и в системе NH_4F — H_2O, обнаружить явление стеклообразования не удалось. Естественно, причины неудачи следует искать в природе исходных компонентов и характере их взаимодействия. Эвтектический характер взаимодействия компонентов в системе NH_4HF_2 — H_2O [6] не является препятствием для стеклообразования. По-видимому, причина заключается в особенности строения бифторида аммония и его водных растворов.

Отдельными элементами структуры кристалла бифторида аммония являются ионы NH_4^+ и HF_2^- [25, 50]. Ион аммония имеет тетраэдрическую конфигурацию. Ион HF_2^- имеет линейную структуру с короткой водородной связью d (F—F) = 2,26 Å. Величина энергии водородной связи в бифториде аммония в 8 раз превышает величину энергии водородной связи в HF [36]. Структура бифторида аммония характеризуется наличием двух типов водородной связи F—H—F и N—H—F. Жесткая направленность обоих видов связей, определяющих строение бифторида аммония в кристаллическом состоянии, очевидно, должна способствовать кристаллизации его расплава при охлаждении. И действительно, несмотря на то, что термические исследования NH_4HF_2 показали четкое разделение эффектов плавления 127 °С и разложения 235 °С, попытки охлаждения расплава фторида аммония от температуры 130 °С в воде со льдом привели к кристаллизации расплава.

Особенности строения бифторида аммония определяют и его характер взаимодействия с водой. Уменьшение заряда ионов фтора вследствие образования сильной водородной связи внутри иона HF_2^- [36, 50], по-видимому, является причиной ослабления связи HF_2^-—H_2O по сравнению со связью HF^-—H_2O. Геометрия катиона NH_4^+ и аниона HF_2^- (жесткая направленность связей), а также слабость связи анион—вода являются, скорее всего, причинами, препятствующими образованию полимерных цепочек, отвечающих за стеклообразование в системе NH_4HF_2 — H_2O.

ИК-спектры кристаллического бифторида аммония и его насыщенного водного раствора даны на рис. 4. В спектрах NH_4HF_2 имеются

полосы поглощения, соответствующие колебаниям иона $[F—H—F]^-$, сложный максимум в области 1200 и максимум с частотой 1530 $см^{-1}$ [50], а также полоса поглощения 1450 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям иона NH_4^+. Кроме того, в спектре присутствуют слабые полосы с частотами 2000 и 2380 $см^{-1}$, относящиеся к составным колебаниям $\nu_4 + \nu_6$ и $\nu_2 + \nu_6$ соответственно, а также полосы в области 3100 и 3200 $см^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям NH_4^+. В спектрах водных растворов бифторида аммония кроме полос, соответствующих колебаниям ионов (см. спектр кристаллического NH_4HF_2), появляются полосы деформационных при 1640 $см^{-1}$ и валентных при 2800–3500 $см^{-1}$ колебаний воды.

Проведем анализ экспериментальных и литературных данных природы взаимодействия компонентов в системах NH_4F — H_2O и NH_4HF_2 — H_2O и свойств их водных растворов. Сравнение характера взаимодействия компонентов в этих системах на основании вида их диаграмм растворимости показывает их принципиальное различие. Образование твердых растворов в системе NH_4F — H_2O свидетельствует о подобии в строении исходных компонентов, что нельзя сказать о компонентах, входящих в состав эвтектической системы NH_4HF_2 — H_2O. О различии в строении говорят и рентгеновские данные этих двух солей [25]: в обеих солях ион аммония имеет тетраэдрическую координацию (жесткая направленность связи). Строение анионов сильно отличаются: ион фтора имеет шарообразную форму, а ион HF_2 — линеен и симметричен, т. е. имеет также жесткую направленность [40].

Сравнение этих систем на предмет способности к стеклообразованию также показывает существенное различие. Явление стеклообразования обнаружено только в системе NH_4F — H_2O. Исходя из представлений о полимерной природе этого явления [20], можно предположить полимерное строение составов области стеклообразования системы NH_4F — H_2O. Проведенный выше анализ возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования, позволяет предположить, что цепочки связей, являющихся фрагментами полимерных образований это — К—$2H_2O$—А, К—H_2O—А. В пространстве эти образования представляют собой чередование следующих геометрических образов: тетраэдр (NH_4^+), тетраэдр (молекула воды), шар (ион фтора). Следует отметить сильную водородную связь, действующую внутри фрагментов цепочек и между

ними. По-видимому, подвижность всей системы может быть связана со сферической формой иона фтора. Образование полимерных цепочек, связанных сильными водородными связями, обладающих относительной подвижностью в пространстве, способствует созданию беспорядка, приводящему к стеклообразованию в системе NH_4F — H_2O.

Предположим, что в системе NH_4HF_2 — H_2O возможны такие же полимерные образования, как и в системе NH_4F — H_2O. Тогда в пространстве эти образования должны были бы представлять собой некую конструкцию, образованную чередованием следующих геометрических образов: тетраэдр (NH_4^+-ион), тетраэдр (молекула воды), «гантель» (HF_2^--ион). Легко видеть, что такая структура состоит из чередования жестко направленных в пространстве конструкций, связанных между собой относительно слабыми водородными связями. При охлаждении растворов, строение которых может быть представлено вышеописанной конструкцией, вряд ли можно ожидать что-нибудь другого, кроме кристаллизации. И действительно, в системе NH_4HF_2 — H_2O стеклообразование экспериментально не обнаружено.

Сравнение ИК-спектров растворов систем NH_4F — H_2O и NH_4HF_2 — H_2O показывает качественное различие между ними. Присутствие в спектрах растворов системы NH_4F — H_2O, отвечающих по составу области стеклообразования, полосы с частотой 1920 $см^{-1}$ (в растворах системы NH_4HF_2 — H_2O такой полосы нет), по-видимому, можно объяснить колебанием группировок К—$2H_2O$—А и К—H_2O—А, связанных сильными водородными связями. На наш взгляд, эти группировки, скорее всего, и отвечают за процесс стеклообразования в системе NH_4F — H_2O.

6. Система $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O

Подробно результаты эксперимента представлены в работе [35].

В системе $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O определены границы области стеклообразования, установлены составы стабильных к кристаллизации при комнатной температуре растворов, проведены исследования ИК-спектров растворов, входящих в состав области стеклообразования и лежащих за ее пределами.

На рис. 7 представлена область стеклообразования в системе $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O.

Из рисунка видно, что область стеклообразования в этой тройной системе вплотную прилегает к бинарной системе $ZnCl_2$ — H_2O. Область стеклообразования в системе $ZnCl_2$ — H_2O простирается от 5,5 до 33 мол. % $ZnCl_2$, а T_g стеклообразующих растворов соответственно возрастает с ростом концентрации соли от –150 до –55 °С, что хорошо согласуется с данными [2]. Область стеклообразования в бинарной системе $AlCl_3$ — H_2O не велика (от 3 до 6 мол. %$AlCl_3$), T_g стеклообразующих растворов возрастает с ростом концентрации хлорида алюминия от –150 до –110 °С. При комнатной температуре все стеклообразующие составы — прозрачные, бесцветные растворы с разной степенью вязкости.

Были проведены термические исследования стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O.

На рис. 8 представлена типичная кривая зависимости T_g стеклообразующих составов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O от содержания в них воды. Очевидно, что с ростом содержания воды в стекле T_g понижается.

Введение в систему $ZnCl_2$ — H_2O хлорида алюминия повышает температуру стеклования растворов от –90 до –30 °С и, кроме того,

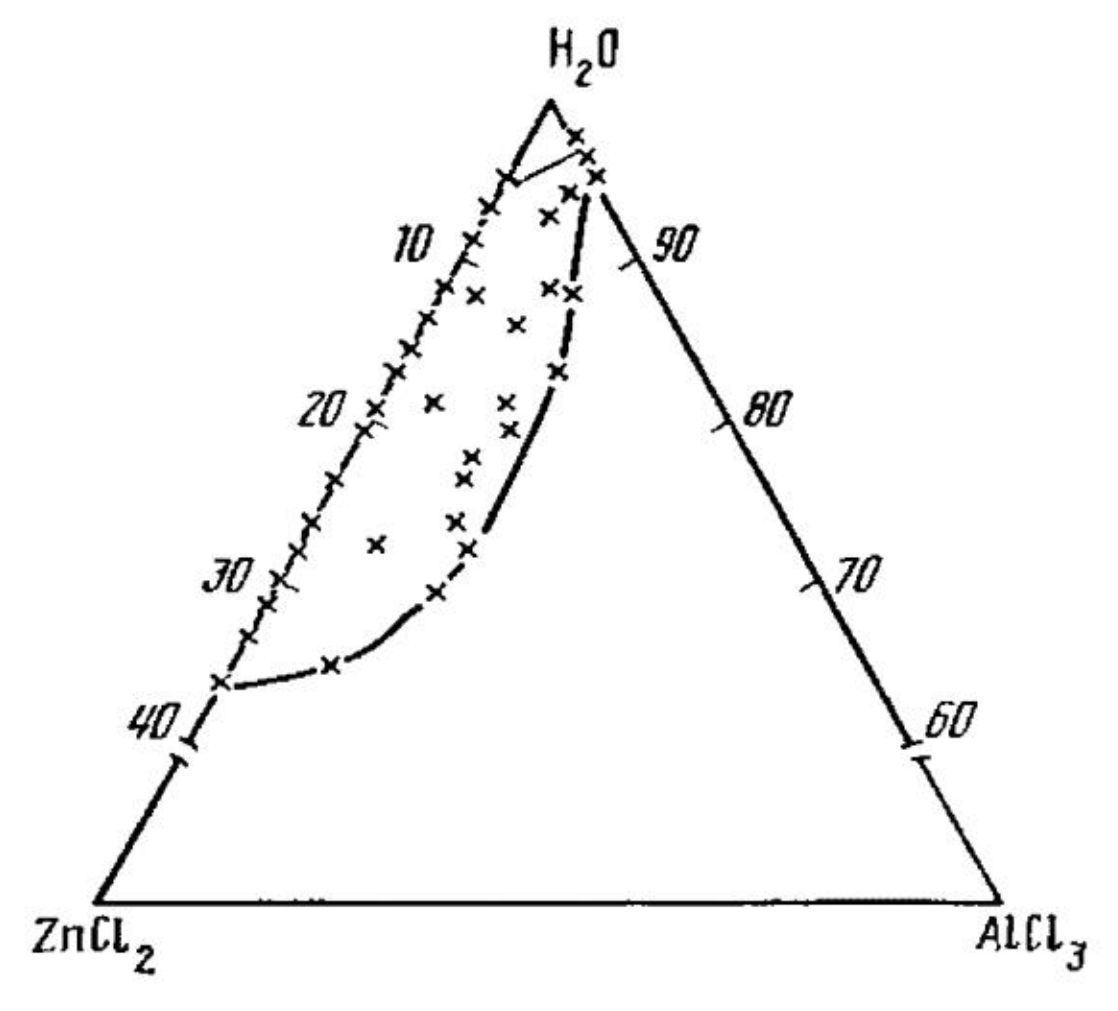


Рис. 7. Область стеклообразования в системе $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O

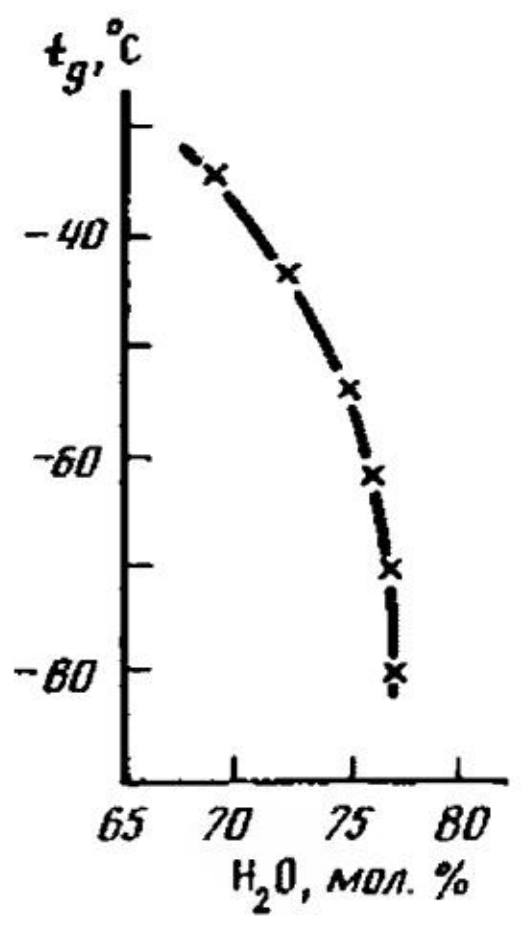


Рис. 8. Кривая зависимости T_g стекол системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O от содержания воды

повышает стабильность к кристаллизации стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O (при комнатной температуре это прозрачные разной степени вязкости жидкости, не кристаллизующиеся в течении более 18 месяцев). Таким образом, путем усложнения системы (в данном случае за счет введения третьего компонента) можно вести направленный поиск новых стеклообразующих составов.

Проведено исследование ИК-спектров стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O и кристаллогидратов составов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Данные по ИК спектрам представлены на рис. 9.

Спектры растворов (составы а, б, в, г) характеризуются широкой полосой поглощения в области от 900 до 400 $см^{-1}$, которую относят к либрационным колебаниям воды [51]. С ростом содержания хлорида алюминия и уменьшением концентрации воды в спектрах растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O появляются два разрешенных максимума на частотах 840, 600 $см^{-1}$, что свидетельствует о существовании в системе аквакомплексов $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ [31]. Аналогичные полосы поглощения с частотами колебаний 840, 600 $см^{-1}$, присутствуют и в спектре кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Согласно нейтроно- и рентгеновскому исследованию, структура кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ [34] содержит цепочки $Al(H_2O)_6^{3+}$—$3Cl^-$—$Al(H_2O)^{3+}$—$3Cl^-$. В структуре кристаллогидрата отсутствуют свободные гидроксильные группы и ионы H_3O^+, поэтому сходство спектров стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O (составы в, д) со спектром кристаллогидрата $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ позволяет сделать вывод об отсутствии в спектрах этих растворов полос поглощения, отвечающих колебанию Me—OH.

На основании анализа ИК-спектров кристаллогидратов ряда неорганических солей и стекол [44, 53] высказано мнение о том, что появление полос поглощения в области 1900–2500 $см^{-1}$, которые обычно относят к составным колебаниям, может иметь место в системах с ограниченным содержанием воды, при котором возможно возникновение сильной водородной связи (цепочек связей К—nH_2O—А). В водных растворах кислот также имеются полосы поглощения в этой области, так называемое «непрерывное поглощение», которое является прямым экспериментальным доказательством образования ионов $[H_2O \cdots H \cdots H_2O]^+$ и образовано перекрывающимися интенсивными полосами колебаний «высших порядков».

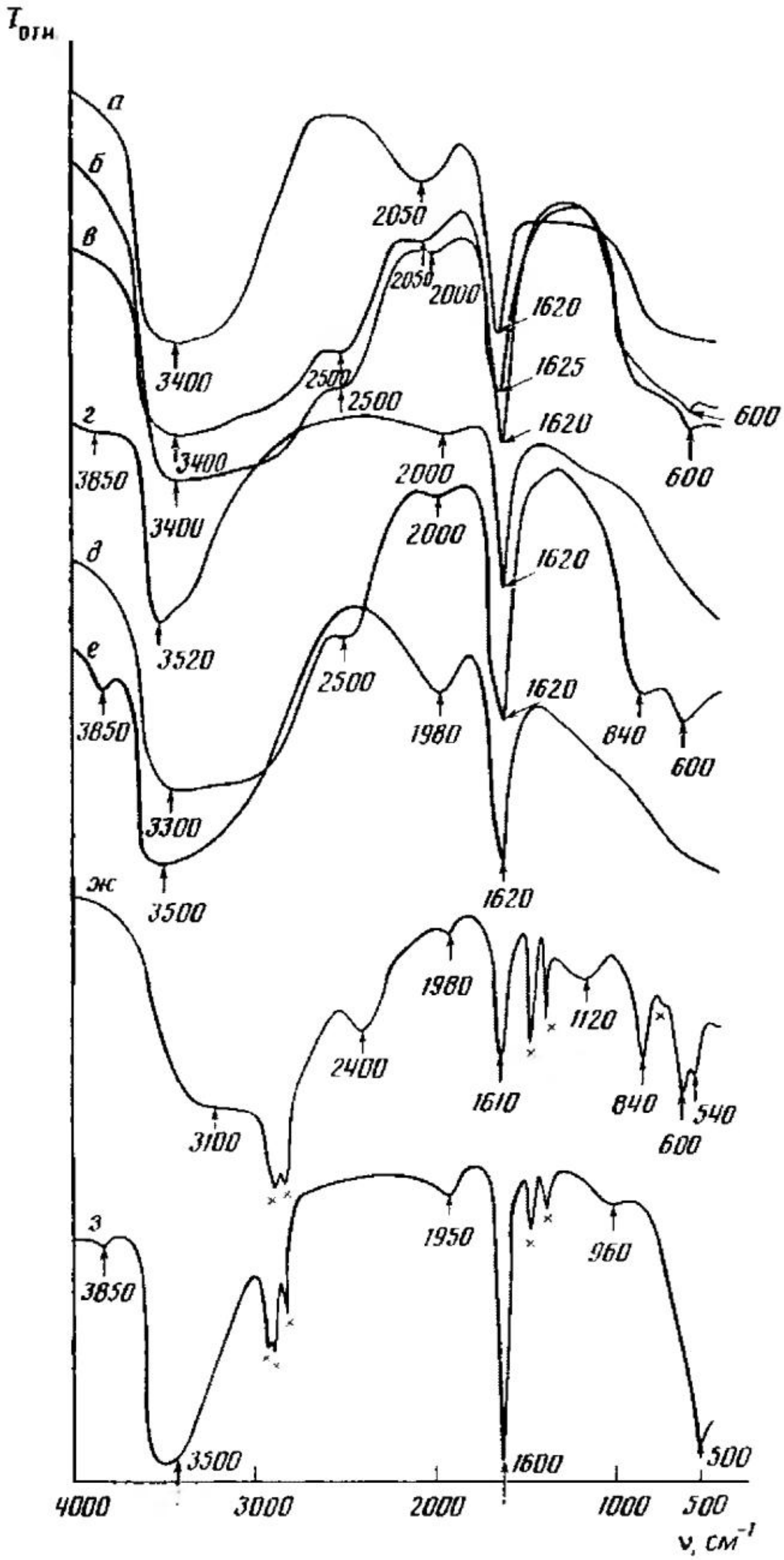

$T_{отн}$
а
б
в
г
д
е
ж
з
2050
2050
2000
1620
1625
1620
3400
2500
2500
600
600
3850
3400
3400
2000
2000
1620
3520
2500
1620
3850
1980
840
600
3300
3500
1620
1980
1120
2400
1610
840
540
3100
600
1950
960
3850
3500
1600
500
4000
3000
2000
1000
500
ν, см⁻¹

Рис. 9. ИК-спектры стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O и исходных кристаллогидратов:
а — 99,01 мол. % H_2O, 0,99 мол. % $AlCl_3$;
б — 97,5 мол. % H_2O — 2,5 мол. % $AlCl_3$;
в — 92,6 мол. % H_2O — 3,4 мол. % $ZnCl_2$ — 4,0 мол. % $AlCl_3$;
г — 86,2 мол. % H_2O — 13,8 мол. % $ZnCl_2$;
д — 69,2 мол. % H_2O — 21,8 мол. % $ZnCl_2$ — 9,0 мол. % $AlCl_3$;
е — 24,2 мол. % $ZnCl_2$ — 75,84 мол. % H_2O;
ж — $AlCl_3 \cdot 6H_2O$;
з — $ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$

Кроме того, проведенный анализ информации, представленной в атласе ИК-спектров неорганических соединений [54], позволяет сделать предположение о том, что в зависимости от силы водородных связей внутри цепочек К—H_2O—А и между ними, частоты, соответствующие составным колебаниям, проявляются в разных частях спектра. Чем сильнее водородная связь, тем ниже частота составных колебаний (так называемых колебаний «высшего порядка»).

Интересно проследить за наличием в спектрах стеклообразующих растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O полосы поглощения в области 2500 $см^{-1}$.

В спектре жидкой воды данной полосы нет [51]. Как уже отмечалось, появлении полос поглощения в области частот 1900–2500 $см^{-1}$ дает основание предположить возникновение цепочек связей К—H_2O—А. Связи между членами цепи сильно поляризованы и укорочены, по-видимому, под действием силы поля катиона. Присутствие в системе такого иона, как алюминий, делает эффект поляризации максимальным, что обусловлено маленьким размером и большим зарядом иона алюминия.

И действительно, в структуре кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ длина связи OH—Cl равна 3,02 Å, что значительно короче длин типичных связей хлор—вода, равных 3,16–3,24 Å [55]. Таким образом, связь OH—Cl в структуре кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ приближается по длине к сильным коротким связям H_3O^+—Cl^-, равным 2,95 Å [56].

На рис. 9 представлены ИК-спектры растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O и растворов бинарных систем $AlCl_3$ — H_2O и $ZnCl_2$ — H_2O, а также спектры кристаллогидратов составов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

и $ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Из анализа спектров следует, что полоса поглощения с частотой 2500 $см^{-1}$ появляется только в стеклообразующих водных растворах бинарной системы $AlCl_3$ — H_2O и тройной системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O, а также в спектре кристаллогидрата состава $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, т. е там, где присутствует ион алюминия (составы б, в, д, ж) и поэтому, по-видимому, эту полосу можно отнести к колебания связи Al—H_2O—Cl. В слабо концентрированном растворе состава (а) полосы 2500 $см^{-1}$ нет, и это понятно, т. к из-за большой концентрации воды такой связи быть не может.

В спектрах растворов системы $ZnCl_2$ — H_2O и кристаллогидрата состава $ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$ (составы г, е, з) полосы поглощения с частотой 2500 $см^{-1}$ нет, но есть полосы поглощения с частотами 1980–2000 $см^{-1}$, что, по-видимому, свидетельствует о присутствии в этих системах более сильных водородных связей, чем водородные связи действующие в системах с хлоридом алюминия. Известно, что составы (г, е) — стеклообразующие, и в строении этих составов присутствует связь Zn—H_2O—Cl. Однако однозначно отнести полосы поглощения с частотами 1980–2000 $см^{-1}$ к этой связи не представляется возможным по причине того, что во всех спектрах, представленных на рис. 9 (от а до ж), присутствуют полосы поглощения в интервале частот 1980–2050 $см^{-1}$.

Вместе с тем можно отметить, что в спектрах стеклообразующих растворов системы $ZnCl_2$ — H_2O и кристаллогидрата состава $ZnCl_2 \cdot 0{,}5H_2O$, согласно [44, 53], действуют более сильные связи, нежели в области стеклообразования тройной системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O. Казалось бы, что должно быть наоборот, т. к. ион алюминия обладает большей поляризующей способностью по сравнению с ионом цинка. Однако следует учитывать, что составы (г, е) содержат соответственно 6 и 3 молекулы воды на одну молекулу хлорида цинка, и там возможна только связь иона цинка с ионом хлора только через одну молекулу воды Zn—H_2O—Cl (полимерные формы хлорида цинка сейчас не рассматриваются), в то время как для составов (в, д) на один ион алюминия приходится соответственно от 23 до 8 молекул воды и, следовательно, кроме связи Al—H_2O—Cl возможны связи Al—nH_2O—Cl, где $n = 2–4$ H_2O, т. е более слабые.

Остается не понятным присутствие в спектре состава 99,01 мол. % H_2O — 0,99 мол. % $AlCl_3$ (а) полосы поглощения с частотой — 2050 $см^{-1}$, вероятно, свидетельствующей о наличии сильной водородной связи.

Таким образом, существование стеклообразующих стабильных к кристаллизации растворов системы $AlCl_3$ — $ZnCl_2$ — H_2O является, по-видимому, следствием присутствия в системе и полимерных форм хлорида цинка, и цепочек с сильными водородными связями К—H_2O—А, где К — Al, Zn.

Анализируя ИК-спектры рис. 4 и 9, можно сделать следующие выводы: частота составных колебаний для цепочек связей NH_4—H_2O—F ~ 1920, для Al—nH_2O—Cl ≈ 1980–2500 см$^{-1}$, для Zn—H_2O—Cl ≈ 1980–2000 см$^{-1}$. Поскольку полоса поглощения с частотой — 2500 см$^{-1}$ присутствует только в системах, где есть ион алюминия, то появляется возможность связать ее присутствие с колебанием составляющих связь Al—nH_2O—Cl.

Исходя из того, что в зависимости от силы водородных связей внутри цепочек К—H_2O—А и между ними, частоты, соответствующие составным колебаниям, проявляются в разных частях спектра и чем сильнее водородная связь, тем ниже частота составных колебаний (так называемых колебаний высшего порядка), можно сделать вывод о том, что наиболее сильная водородная связь действует в системе NH_4F — H_2O.

Литература

1. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
2. *Angell C. A., Sare I. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 32. № 3. P. 105.
3. *Angell C. A., Easteal A. I., Sare I. J.* // J. Sol. Chem. 1974. V. 3 № 11. P. 807.
4. *Angell C. A.* // J. Phys Chem. 1966. V. 70. P. 2793.
5. *Maran H. E.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 12. P. 1666.
6. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972.
7. *Федотова М. В.* // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 12. С. 1987.
8. *Yomanaka K., Yomagami M., Tokamiku T.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 41. P. 10832.
9. *Дембовский С. А., Чечеткина Е. А.* Стеклообразование. М.: Наука, 1990.
10. *Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Тростин В. Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 1. С. 159.
11. *Кузнецов В. В., Лященко А. К., Тростин В. Н.* // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 1. С. 159.
12. *Лященко А. К., Засецкий А. Ю.* // Журн. структурн. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 851.

13. *Головчанский А. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1987.
14. *Ляценко А. К.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1930.
15. *Egorov A. V., Komolkin A. V., Chizhik V. I.* et al. // J. Phis. Chem. B. 2003. V. 107. P. 3234.
16. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
17. *Карякин А. В., Кривцова Г. А.* Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Химия, 1972.
18. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 826.
19. *Валяшко В. М.* Фазовые равновесия и свойства гидротермальных систем. М.: Наука, 1990.
20. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 417.
21. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 653.
22. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1322.
23. *Foliner H., Brehler B.* // Acta Crystal. 1970. V. B. 26. № 11. P. 1679.
24. *Mackenzie J. D., Murhpy W. K.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 2. P. 366.
25. *Уэлсс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988.
26. *Alliotta F., Maisano G.* et al. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 2. P. 613.
27. *Angell C. A., Wegdam G., Elsken J.* // 1974. V 30A. P. 665.
28. *Shelby J. E.* Introduction to Glass Science and Technology. Published by Royal Society of Chemistry, 2005.
29. *Fontana M. P., Maisano G.* et al. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 2. P. 676.
30. *Fontana M. P., Maisano G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. P. 504.
31. *Irish D. E., McCarroll B., Yong T. F.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 3436.
32. *Eastel A. I., Sare E. I., Moynihan C. N., Angell C. A.* // J. of Solution Chem. 1974. V. 3. № 11. P. 807.
33. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973.
34. *Buchaman D. R., Harris H. M.* // Acta Crystallogr. B. 1968. V. 24. P. 945.
35. *Yong T. F., Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 1047.
36. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1969.
37. *Шендерович И. Г.* Проявление ковалентности, кооперативности и симметрии сильных водородных связей в спектрах ЯМР. Дис. ... канд. хим. наук. СПб, 1998.
38. *Кириленко И. А., Иванов А. А., Кудинов И. Б.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 9. С. 1563.
39. *Ляценко А. К., Коковина Г. В., Лилеев А. С.* // Журн. структурн. химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 88.
40. *Коттон Ф.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1968.

41. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.
42. *Plumb R. C., Hornig D. F.* // J Chem. Phys. 1955. V. 23. № 5. P. 947.
43. *Woddington T. C.* // J. Chem. Soc. 1958. P. 4340.
44. *Юхневич Г. В., Коханова Е. Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 4. С. 617.
45. *Берг Л. Г.* Введение в термографию. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
46. *Зенюк Р. Н., Позин М. Е., Куприянова Н. Н.* Исследование в области неорганической технологии. Л.: Наука, 1972.
47. *Лященко А. К., Маленков Г. Г.* // Журн. структ. химии. 1969. Т. 10. № 4. С. 724.
48. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Валяшко В. М., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 10. С. 2760.
49. *Лященко А. К., Иванов А. А.* // Журн. структ. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.
50. *Опаловский А. А., Федотова Т. Д.* Гидрофториды. Новосибирск: Наука, 1973.
51. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975.
52. *Макатун В. Н., Щегров Л. Н.* // Успехи химии. 1972. Т. 11. С. 1937.
53. *Стеханов А. И., Габричидзе Е. А., Попова Е. А.* Водородная связь. М.: Наука, 1964. С. 126.
54. Infared spectra of inorganic compounds. Academic Press. N. Y.; London, 1971.
55. *Маленков Г. Г.* // Сб. Состояние и роль воды в биологических объектах. М.: Наука, 1967.
56. *Yoon Y. K., Campenter G. B.* // Acta Crystal. 1959. V. 12. P. 17.

Глава 5

Стеклообразование в водно-фосфатных и водно-ацетатных системах

В поисках новых стеклообразующих водно-электролитных систем было обращено внимание на водные растворы хорошо растворимых в воде фосфатов и ацетатов.

Безводные фосфатные стекла известны давно, хорошо исследованы и успешно применяются на практике [1–4], температура стеклования T_g их значительно выше 100 °С. При анализе литературы по стеклообразованию в фосфатных системах для нас, в первую очередь, интерес представляла информация о стеклообразующих системах, включающих воду. Известно, что концентрированную фосфорную кислоту можно легко переохладить до стеклообразного состояния [2, 5]. Исследованы натрийсодержащие фосфатные стекла [6], в состав которых входит вода, и установлено, что по составу эти стекла представляют собой смесь: орто-, пиро- и триполифосфатов. В работе [7] отмечено, что «кристаллизации фосфата уранила в системе UO_3 — P_2O_5 — H_2O предшествует образование гомогенных пересыщенных растворов». Список примеров, свидетельствующих о предрасположенности к стеклообразованию некоторых водно-фосфатных систем, можно продолжить, однако специальных работ, посвященных исследованию роли воды в стеклообразовании в водно-фосфатных системах, обнаружено не было.

Представлялось интересным расширить круг известных стеклообразующих водно-электролитных систем, включив в него фосфаты (ортофосфаты). Подробности экспериментальных исследований представлены в работе [8].

Высокая растворимость $Mg(H_2PO_4)_2$ в воде и наличие в системе H_3PO_4 — H_2O явления стеклообразования [2] послужили отправным

моментом при выборе для исследования системы $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O, которая входит в состав системы MgO — P_2O_5 — H_2O. Согласно данным фазовой диаграммы системы [2], MgO — P_2O_5 — H_2O в этой системе образуется три кристаллогидрата состава: $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Следует отметить, что в продуктах дегидратации кристаллогридратов однозамещенного фосфорнокислого магния до 175 °С присутствуют только ортофосфат-ионы [10].

Согласно фазовой диаграмме система H_3PO_4 — H_2O [2], система — эвтектическая, с образованием одного кристаллогидрата состава $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Чистая H_3PO_4 кристаллизуется довольно медленно и ее легко переохладить до стеклообразного состояния с $T_g = -121$ °С.

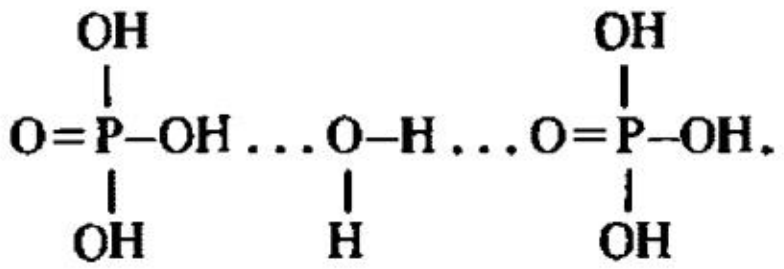
Строение безводной H_3PO_4, ее полугидрата, а также водных растворов известно [2, 23]. Кристаллическая структура H_3PO_4 — слоистая. В пределах слоя каждая молекула $PO(OH)_3$ соединена с шестью другими с помощью водородных связей двух типов и различной длины.

Методом замораживания растворов в жидком азоте [20] нами установлена область стеклообразования в системе H_3PO_4 — H_2O, которая простирается от 15 до 100 мол. % H_3PO_4. [24]. Следует отметить, что при изъятии из жидкого азота стеклообразные образцы при возвращении в жидкое состояние проходили превращение стекло—раствор по разному: стеклообразующие растворы, состав которых приходился на интервал концентраций от 15 до 68 мол. % H_3PO_4, проходили этот путь без кристаллизации, а растворы с концентрацией выше 68 мол. % H_3PO_4 совершают при нагревании переход стекло—жидкость через кристаллизацию с последующим плавлением.

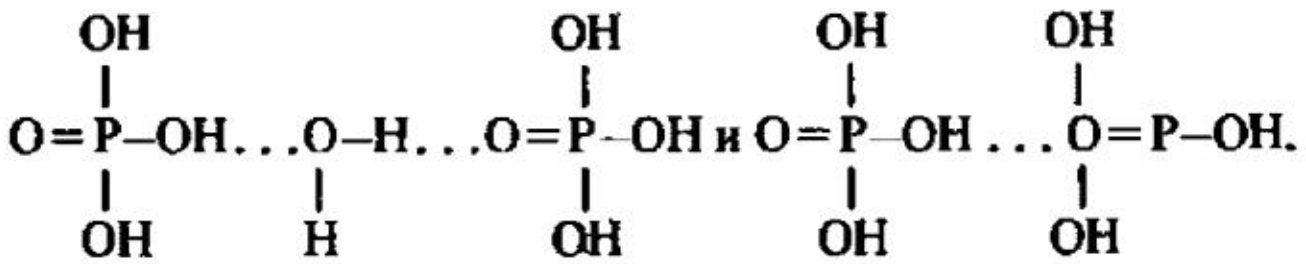
Молекулы фосфорной кислоты и фосфат ионы в разбавленных водных растворах (с концентрацией ниже 15 мол. % H_3PO_4) в основном окружены молекулами воды и связь между ними возможна посредством молекул воды. Такая связь, по-видимому, не достаточна сильна для того, чтобы обеспечить полимеризацию, и, следовательно, стеклообразование в растворах с концентрацией ниже 15 мол. % H_3PO_4 нет.

Начиная с 15 мол. % H_3PO_4, когда соотношение между кислотой и водой соответствует 1 : 5, начинается область стеклообразования. Таким образом, стеклообразование в системе возникает тогда, когда начинают появляться связи между тетраэдрами PO_4^{3-} через одну молекулу воды,

т. е. возникают довольно прочные связи PO_4^{3-}—H_2O, которые, по-видимому, обеспечивают полимеризацию и, тем самым, стеклообразное состояние. Цепочки связей в системе H_3PO_4 — H_2O в области стеклообразования можно представить:



Начиная с концентрации 50 мол. % H_3PO_4, по аналогии с системой H_2SO_4 — H_2O [12], можно предположить, что в системе H_3PO_4 — H_2O наряду с цепочками связей PO_4^{3-}—H_2O присутствуют цепочки связей, образованные между молекулами фосфорной кислоты $PO(OH)_3$ за счет водородных связей по аналогии с [2, 23].



В системе $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O область стеклообразования установлена нами впервые методом замораживания водных растворов в жидком азоте по методике [20].

На рис. 1 изображена область стеклообразования в системе $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O, из которого видно, что область стеклообразования тройной системы, главным образом, прилегает к области стеклообразования бинарной системы H_3PO_4 — H_2O. Внутри области стеклообразования обнаружена узкая область не стеклообразующих составов. Попытки найти объяснение этому феномену с помощью диаграммы растворимости данной системы при 25 °С не дали результата. Область стеклообразования в бинарной системе $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_2O довольно узкая — от 23 до 25 мол. % $Mg(H_2PO_4)_2$.

При дегидратации кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (температура не превышала 170 °С) были получены стеклообразующие образцы, состав которых можно представить как $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$

(где n = 2,7–3,3). Стеклообразующие растворы системы $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O — прозрачные, негигроскопичные и обладают различной степенью вязкости.

Температура стеклования T_g стеклообразующих растворов системы $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O изменяется в интервале температур от –130 до –5 °С и, главным образом, зависит от содержания воды в образце.

На рис. 2 даны ИК-спектры кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (а) и стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (б).

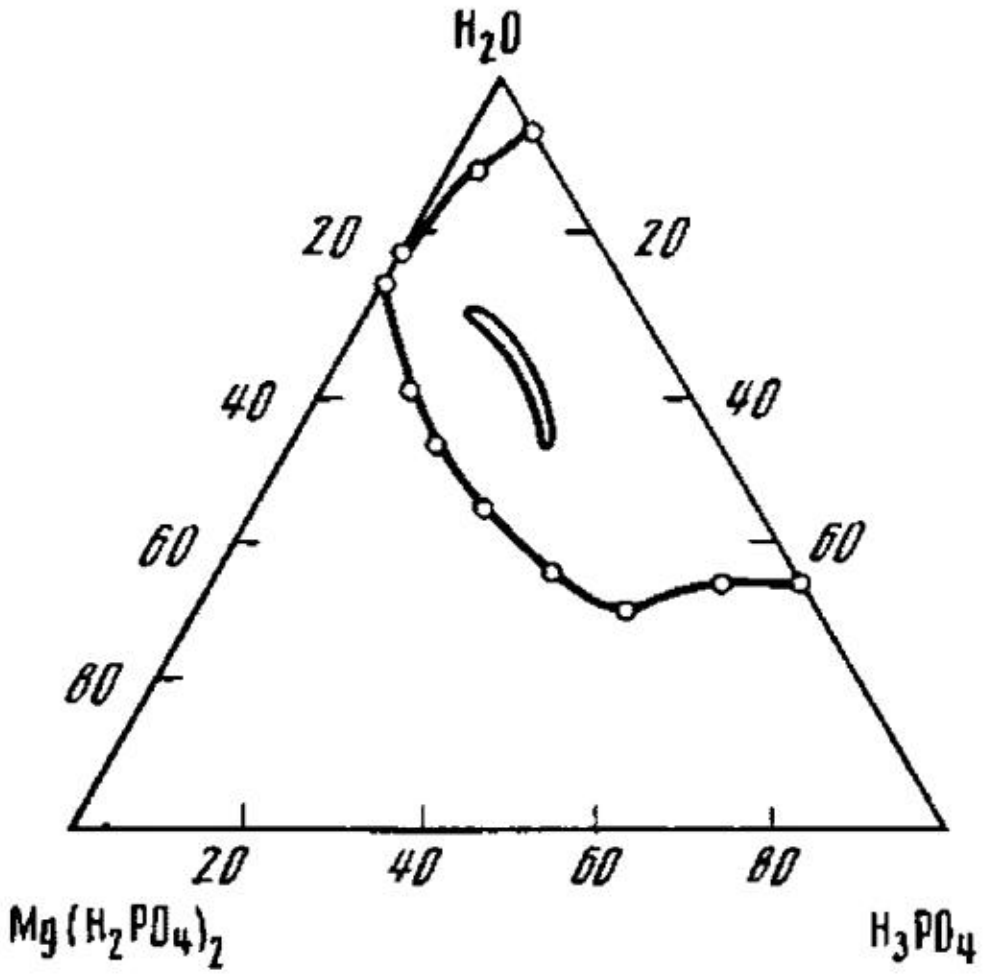


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O

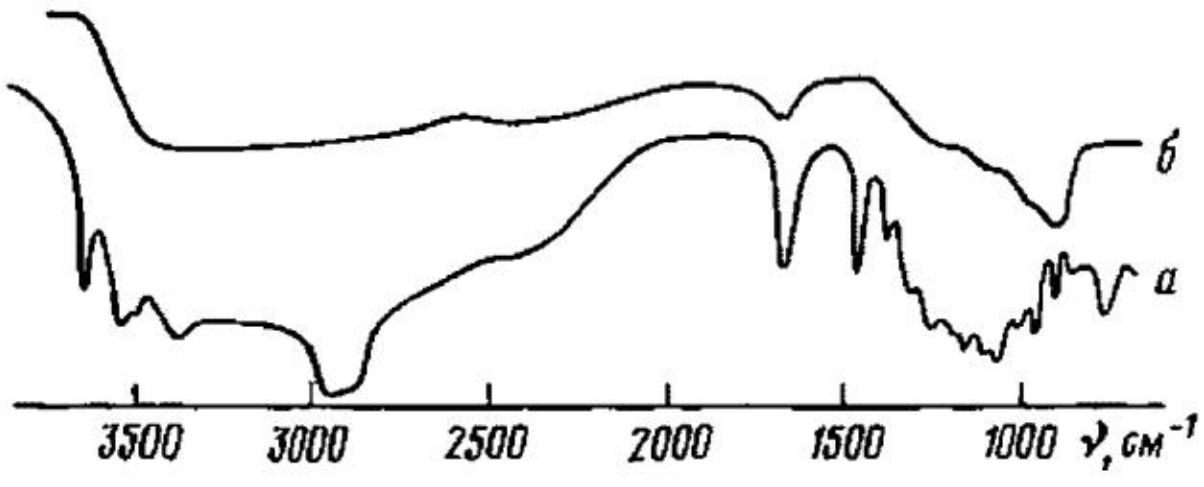


Рис. 2. ИК-спектры: кристаллогидрата $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (а) и стекла состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (б)

К сожалению, не удалось записать ИК-спектр кристаллического образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, так как в отличие от стекла состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ он очень гигроскопичен и в ходе подготовки образца к съемке интенсивно поглощает воду из влаги воздуха: получается спектр аналогичный спектру кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

В ИК-спектрах кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (а) и стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (б) полоса поглощения в области частот 3470–3240 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям молекул воды, координированным ионом магния и участвующим в образовании внешнесферных водородных связей [10].

Переход от ИК-спектра кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (а) к ИК-спектру стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (б) сопровождается рядом изменений, например исчезновением полосы симметричных валентных колебаний P—O, отвечающей частоте 1160 $см^{-1}$, и уширением полос, соответствующих валентных колебаний OH^- и $H_2PO_4^-$-групп. Уширение полосы валентных колебаний OH-групп в стеклообразном образце состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (б) указывает на образование в его строении более прочных по сравнению со строением кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (а) водородных связей [10].

Такого рода изменения в ИК-спектрах типичны при переходе от кристаллического состояния к стеклообразному [21]. Появление в ИК-спектре стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (б) четко выраженной (по сравнению со спектром «а») полосы поглощения в области частот 800–1100 $см^{-1}$ (деформационное колебание связи Mg—OH) свидетельствует о том, что молекулы воды координированы ионом магния по кислороду и образуют сильную несимметричную водородную связь [10].

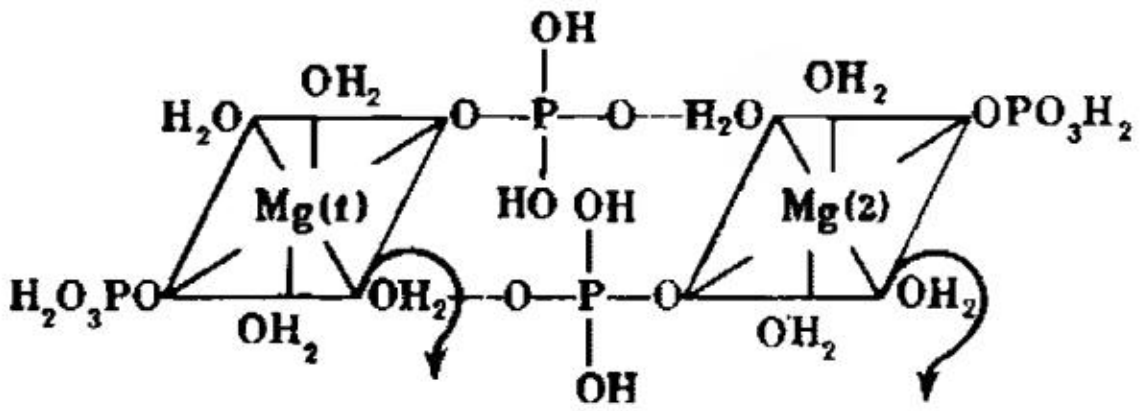
Структура кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ известна [25]. Тетрагидрат однозамещенного фосфорнокислого магния содержит четырехчленные кольца, состоящие из $[PO_4]$-тетраэдров и двух октаэдров $[MgO_6]$, образуя бесконечную линейную цепочку. Октаэдр формируется четырьмя атомами кислорода четырех молекул воды и двумя атомами кислорода от двух фосфат-ионов.

К сожалению, информации о структуре кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ нет. Для понимания возможного механизма изменения связей при переходе от кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к стеклу состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ использованы данные по структуре

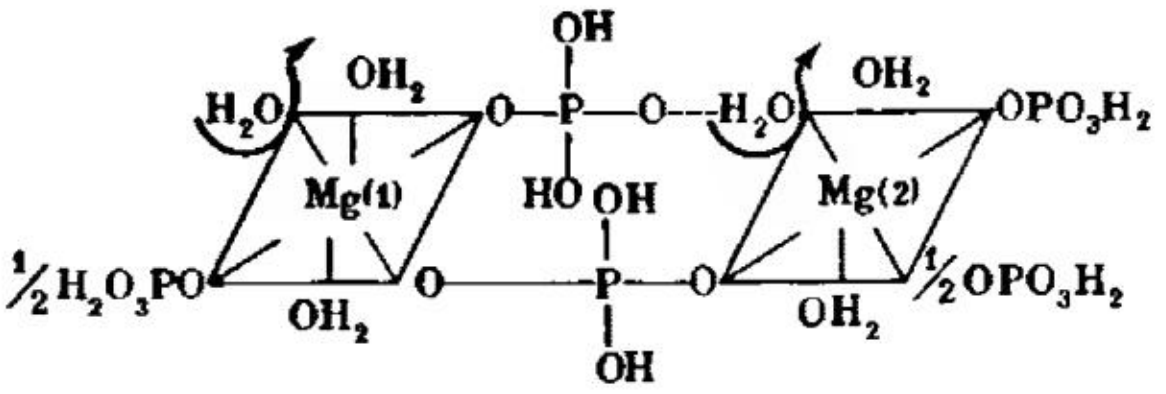
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ [26]. Основанием для такой замены является аналогия в ИК-спектрах $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ [10].

Структура кристаллогидрата состава $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ известна [26]. Она — слоистая. Слои из октаэдров магния чередуются со слоями из тетраэдров $[PO_4]$. Эти слои связаны между собой сильными водородными связями, в том числе с помощью молекул воды. Молекулы воды в этом соединении по-разному участвуют в образовании водородной связи: часть из них координирована катионом и при нагревании удаляется в первую очередь. Вторая часть — не только координирована магнием, но и прочно связана водородными связями с кислородом фосфатного иона.

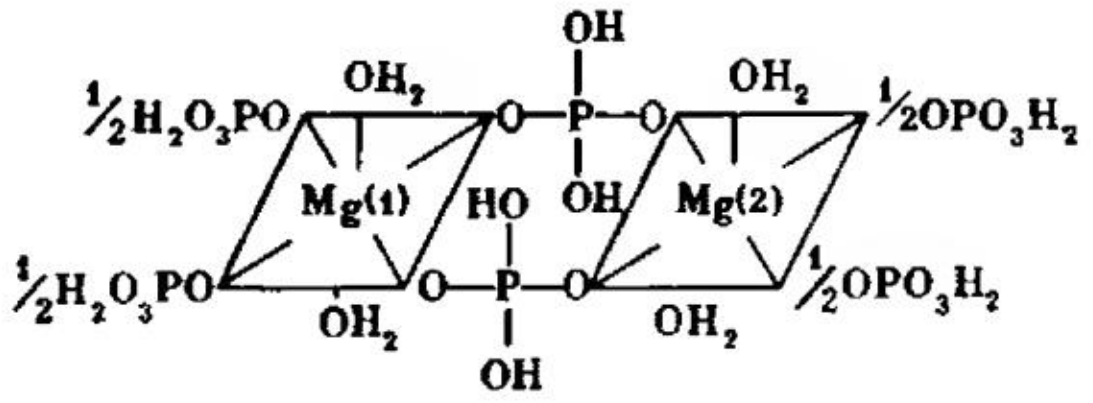
Согласно структурам кристаллогидратов состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, КЧ иона магния в структурах обоих соединений равно шести, следовательно, недостаток лигандов не приводит к возникновению бидентантной связи фосфат-иона с ионом магния и можно предположить, что в случае стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ также, по-видимому, следует ожидать монодентантную связь между катионом и анионом. Тогда переход от состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к составу $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ можно предположительно представить в виде следующей схемы:



$\leftarrow Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$



$\leftarrow Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$



$\leftarrow Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Анализ схемы показывает, что при переходе от кристаллогидрата состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ к стеклу состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, по-видимому, одна из двух фосфатных групп становится общей для двух соседних октаэдров, т. е. возникает жесткая связь Mg(1)—O—P—O Mg(2) (это и есть, по-видимому, одна из причин исчезновения в ИК-спектре стекла полосы с частотой 1160 $см^{-1}$). Таким образом, связь между двумя октаэдрами магния в стеклообразующем образце состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ осуществляется за счет двух разных видов связи Mg(l)—O—P—O—H_2O—Mg(2) и Mg(l)—O—P—O—Mg(2).

Удаление еще одной молекулы воды (переход от стеклообразующего образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ к кристаллическому образцу состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) приводит к появлению между октаэдрами ионов магния второй жесткой связи Mg(1)—O—P—O—Mg(2), что и является, вероятно, причиной кристаллизации этого образца.

Из схемы видно, что между октаэдрами магния в кристаллогидратах состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ имеется только один вид связи: для первого Mg(l)—O—P—O—H_2O—Mg(2), для второго Mg(l)—O—P—O—Mg(2), в то время как для стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ связь между октаэдрами осуществляется за счет двух разных видов связи Mg(l)—O—P—O—H_2O—Mg(2) и Mg(l)—O—P—O—Mg(2).

По аналогии с [11] можно предположить, что разнообразие в способах связывания октаэдров и наличие концевых молекул воды, необходимых для полимеризации, являются причиной стеклообразного состояния состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

Таким образом, предполагается, что стеклообразование в системе $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O есть результат совместного присутствия в строении стеклообразующих образцов и цепочек связей, действующих в системе H_3PO_4 — H_2O, и структурных фрагментов, определяющих строение стеклообразного образца состава $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. Возможно, что область не стеклующихся составов — это область неблагоприятного для стеклообразования сочетания структурных групп, определяющих строение стеклообразующих растворов бинарных систем, однако не исключено, что это область существования новой фазы, возникающей в ходе синтеза.

Исследование стеклообразования в системе $Mg(H_2PO_4)_2$ — H_3PO_4 — H_2O показало, что полимерная природа и механизм стеклообразования, а также строение и свойства стеклообразующих растворов данной

системы позволяют отнести их к классу водно-электролитных стекол, в который уже включены водно-нитратные, водно-иодатные, водно-галогенидные и водно-сульфатные стекла.

На основании полученных результатов есть основание предположить, что водно-фосфатные стекла, также как безводные фосфатные стекла, — неорганические полимеры. Разница между ними заключается в том, что безводные фосфатные стекла — полимеры на основе связей Р—О—Р, а полимерное строение водно-фосфатных стекол, главным образом, обусловлено водородными связями.

1. Водно-ацетатные стекла

В поисках новых стеклообразующих водно-электролитных систем ориентирами служили проверенные во времени критерии, такие как: высокая растворимость электролита в воде, сложность геометрии аниона, значение величин энергии связи катион—вода, анион—вода. Всем этим критериям удовлетворяют ацетаты.

В литературе есть сведения о стеклообразовании в ацетатных системах. В работе [13] ацетатные стекла классифицируются как ионные, а в работе [14] их называют солевыми стеклами, однако во всех известных нам работах их рассматривают как безводные стекла, в которых вода присутствует лишь в виде примесей.

В работе [15] получены стекла в системах $LiCH_3COO$ — $NaCH_3COO$; KCH_3COO — $Ca(CH_3COO)_2$; $NaCH_3COO$ — $Ca(CH_3COO)_2$, даны температуры синтеза.

В работе [16] получены ацетатные стекла в бинарных и тройных системах. Используя высокие скорости охлаждения, авторам удалось получить даже однокомпонентные стекла из ацетатов лития, свинца и цинка. При синтезе стекол хотя бы один из исходных компонентов всегда был кристаллогидратом. Для удаления кристаллогидратной воды в ходе синтеза использовали продувку сухим азотом. Однако в ИК-спектрах ацетатных стекол, представленных в этой работе, в области 3400–3600 $см^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям ОН-групп. На этом основании делается вывод о том, что в стеклах сохраняется «свободной» воды около ~1 мол. %. К сожалению, в работе нет данных о химическом составе стекол, отсутствуют сведения и о температурах синтеза.

В работе [17] получены стекла из ацетатов трехвалентных редкоземельных элементов, а также стекла, полученные из смесей ацетатов одно-, двух- и трехзарядных ионов. В большинстве случаев исходными продуктами также были кристаллогидраты. Как и в работе [16], в данной работе несмотря на все старания (как отмечают сами авторы) обезводить ацетаты в ходе синтеза не удалось. Ацетаты трехвалентных металлов, в основном, сохраняют некоторое (какое не указано) количество воды и разлагаются до полной дегидратации. В работе предприняты попытки объяснить механизм стеклообразования в ацетатных системах с позиций силы поля катиона и кластерных мостиковых образований.

Цель нашего исследования — оценить количество воды в ацетатных стеклах и ее роль в процессе стеклообразования. Подробности исследований представлены в работе [18].

Объектами исследования были выбраны комбинации из ацетатов, наиболее часто встречающихся в литературе по ацетатным стеклам: ацетаты кадмия, цинка, магния, калия.

Синтез ацетатных стекол осуществлялся методом сплавления компонентов. Все исходные компоненты — кристаллогидраты (их состав уточнялся методом термогравиметрии). Температура синтеза не превышала значения температур разложения ацетатов. Все образцы, из которых получены стекла, выдерживались в расплавленном состоянии не менее 25 минут. Масса стеклообразных образцов составляла 15–20 г. Количество воды в образце определялось по разности массы образца до и после синтеза, а также методом объемного титрования реактивом Фишера (растворитель—этиленгликоль). Оба метода показали хорошее совпадение результатов.

Кристаллогидрат состава $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ при нагревании плавится в собственной кристаллизационной воде. Расплав непрозрачен, вязок, при охлаждении (без закалки) застывает в полупрозрачную массу состава $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}9H_2O$ Дальнейшее обезвоживание приводит к кристаллизации ацетата магния. Однако добавка некоторого количества воды к $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ перед синтезом способствует тому, что при температуре 100 °C расплав становится прозрачным, а дальнейшее обезвоживание приводит к возрастанию вязкости расплава. При охлаждении расплав застывает в прозрачное стекло состава $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по составу, T_g, виду образцов и условиям их получения. Для ацетата магния это составы 1–4. Составы 5 и 6 взяты из работы [13].

На рис. 3 представлен ИК-спектр стеклообразного ацетата магния состава $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$, в котором в области частот 2950–3600 $см^{-1}$ присутствует одна широкая полоса валентных колебаний ОН-группы и полоса деформационных колебаний молекул воды с частотой 1640 $см^{-1}$. Наличие полос поглощения с частотами 2470 и 2370 $см^{-1}$ свидетельствует о существовании в структуре стекла сильных водородных связей [21, 22].

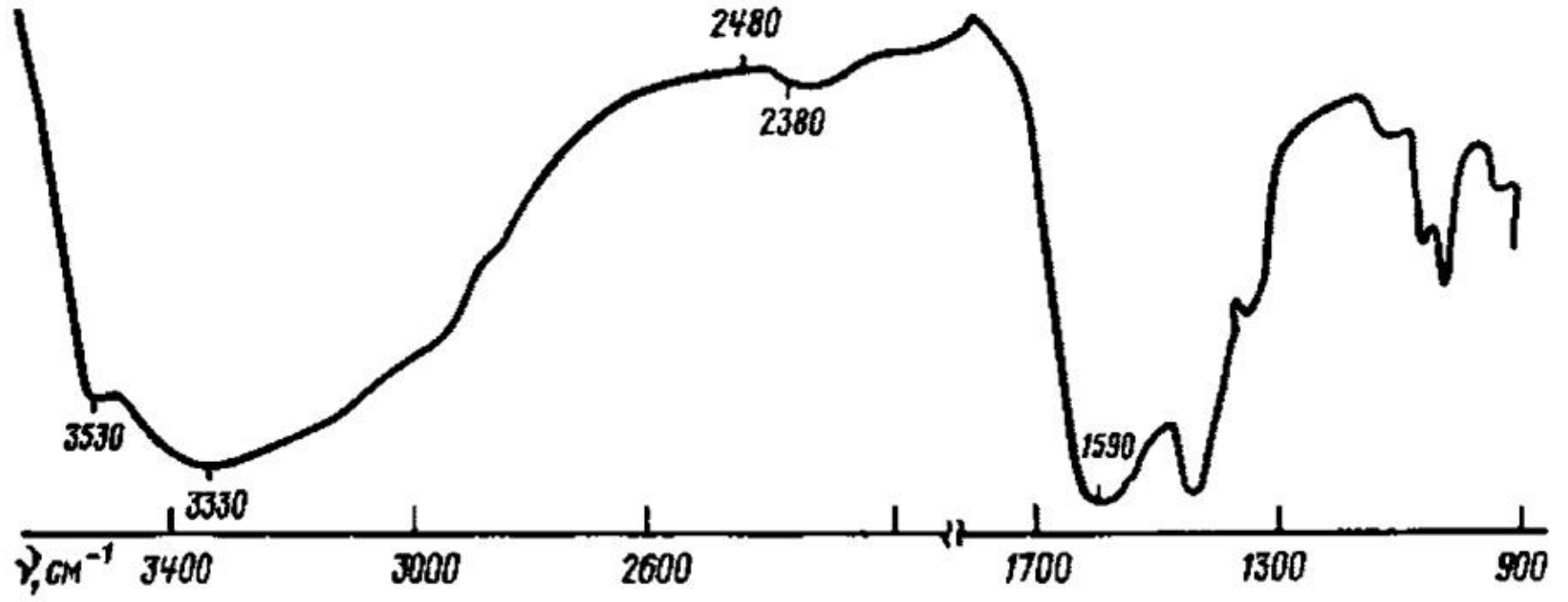


Рис. 3. ИК-спектр стеклообразного ацетата магния состава $Mg(CH_3COOH)_2 \cdot 5H_2O$

Попытки синтезировать стеклообразный ацетат цинка не увенчались успехом. В результате дегидратации кристаллогидрата состава $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ не удается получить прозрачный расплав на основе собственной кристаллизационной воды, а добавка к нему воды перед синтезом (по аналогии с ацетатом магния) приводит к усилению гидролиза. Однако и подавление гидролиза уксусной кислотой, и увеличение скорости охлаждения до 3–5 град/с (навеска 2–3 г) не дали результата.

При получении стекол из расплавов смеси кристаллогидратов ацетатов кадмия и калия, а также кристаллогидратов ацетатов цинка и калия специального охлаждения не требуется. Все стекла прозрачны, при хранении на воздухе мутнеют с поверхности, т. е. гигроскопичны. В табл. 1 даны составы этих стекол и их температуры синтеза и стеклования (составы 9, 10).

Химический анализ (табл. 1) показывает, что в состав всех стекол входит вода.

Для получения стеклообразного ацетата магния с содержанием воды от 5 до 7,5 молекул воды на одну молекулу соли (составы 3, 4) требуется закалка в воду со льдом.

Для получения в стеклообразном состоянии составов 5 и 6 требуется закалка в жидкий азот. Содержание воды в стеклообразном ацетате магния варьируется от 83 до 96 мол. % H_2O.

Таблица 1

№ п.п.	Состав, мол.%	Общая формула	Вид образца	T_g, °C	Условия получения
1	32,88 $Mg(CH_3COO)_2$ 67,11 H_2O	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Кристалл		Дегидратация T_c = 115 °C
2	20,51 $Mg(CH_3COO)_2$ 79,49 H_2O	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}9H_2O$	Вязкая масса		То же
3	16,84 $Mg(CH_3COO)_2$ 83,16 H_2O	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$	Стекло	–25	Охлаждение в воду со льдом (T_c = 110 °C)
4	11,77 $Mg(CH_3COO)_2$ 88,23 H_2O	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 7{,}5H_2O$	"	–36	То же
5	10 $Mg(CH_3COO)_2$ 90 H_2O	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 9H_2O$	"	–58	Закалка в жидкий азот
6	3,8 $Mg(CH_3COO)_2$ 96,2 H_2O	$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 25H_2O$	"	–102	То же
7	14,35 $Zn(CH_3COO)_2$ 85,65 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 5{,}5H_2O$	Кристалл		Охлаждение и в воду, и в жидк. азот
8	21,3 $Zn(CH_3COO)_2$ 78,7 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}8H_2O$	"		То же
9	26,73 $Cd(CH_3COO)_2$ 41,98 KCH_3COO 31,27 H_2O	$Cd(CH_3COO)_2 \cdot$ $\cdot 1{,}6KCH_3COO \cdot 1{,}2H_2O$	Стекло	35	Без охлаждения (T_c = 265 °C)
10	48,73 $Zn(CH_3COO)_2$ 35,21 KCH_3COO 16,07 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot$ $\cdot 0{,}7KCH_3COO \cdot 0{,}3H_2O$	Кристалл		Без охлаждения (T_c = 240 °C)
11	50,2 $Zn(CH_3COO)_2$ 33,9 KCH_3COO 15,9 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot$ $\cdot 0{,}7CH_3COO \cdot 0{,}3H_2O$	"		Предварительно обезвоженные исходн. компоненты (T_c = 230 °C)
12	45,5 $Zn(CH_3COO)_2$ 32,1 KCH_3COO 22,3 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot$ $\cdot 0{,}7KCH_3COO \cdot 0{,}5H_2O$	Стекло	39	Без охлаждения (T_c = 200 °C)
13	34,6 $Zn(CH_3COO)$ 24,4 KCH_3COO 40,9 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot$ $\cdot 0{,}7KCH_3COO \cdot 1{,}2H_2O$	"	30	Без охлаждения (T_c = 170 °C)
14	44,74 $Zn(CH_3COO)_2$ 35,20 KCH_3COO 20,07 H_2O	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot$ $\cdot 0{,}8KCH_3COO \cdot 0{,}5H_2O$	"	45	Без охлаждения (T_c = 220 °C)

Стеклообразный ацетат цинка в указанном режиме синтеза и охлаждения получить не удалось.

Стекло состава 9 системы из ацетатов кадмия и калия получено охлаждением расплава от температуры 265 °С (выше 275 °С ацетат кадмия разлагается с образованием окиси кадмия бурого цвета). В состав стекла входит 31,27 мол. % H_2O.

В системе из ацетатов цинка и калия при соотношении этих компонентов 1 : 0,7 путем вариации температуры синтеза получены стекла с разным содержанием воды от 40,9 до 23,8 мол. % (составы 8 и 9). Составы 10 и 11, полученные разными способами, не стеклуются. Смесь кристаллогидратов из ацетатов цинка и калия плавится при температуре 95 °С. При дальнейшем нагревании прозрачный вязкий расплав, начиная с 230 °С, мутнеет. Нагретый до 240 °С данный расплав при охлаждении застывает в кристаллическую массу (состав 10). Помутнение расплава может быть связано либо с разложением ацетата, либо с кристаллизацией.

Для ответа на этот вопрос было проведено обезвоживание исходных кристаллогидратов $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}07H_2O$ и $KCH_3COO \cdot 1{,}5H_2O$ (при температуре 150 °С, время — 4 часа). Контроль осуществлялся весовым методом. В указанном режиме сушки ацетат цинка полностью обезводился, в то время как ацетат калия обезводился лишь до состава $KCH_3COO \cdot 0{,}5H_2O$. Плавление смеси обезвоженных таким образом компонентов происходило при температуре 185 °С. При дальнейшем нагревании расплава до температуры 230 °С разложения не наблюдалось (отсутствие запаха, отсутствие окраски индикаторной бумаги при действии на нее паров). При охлаждении расплав застывает в белую кристаллическую массу (состав 11). Таким образом, по-видимому, можно сделать вывод о том, что в системе из ацетатов цинка и калия, когда соотношение между ними 1 : 0,7, стеклообразование возможно лишь при наличии в системе воды в количестве не менее 22 мол. % (т. е. $0{,}5H_2O$).

Учитывая, что количество воды, входящее в состав стекол, достигает величин свыше 0,5 молекулы на одну молекулу соли, по-видимому, систему с ацетатом магния следует рассматривать как двухкомпонентную систему $Mg(CH_3COO)_2$ — H_2O, а системы из ацетатов цинка и калия и кадмия и калия не как двухкомпонентные, как это сделано в работе [16], а как трехкомпонентные, содержащие воду в качестве третьего компонента: $Zn(CH_3COO)_2$ — KCH_3COO — H_2O, $Cd(CH_3COO)_2$ — KCH_3COO — H_2O.

Из табл. 1 видно, что в каждой из стеклообразующих систем с ростом концентрации воды значение T_g уменьшается. Такая зависимость T_g от содержания воды в стеклах характерна для всех водно-электролитных стекол [20]. Увеличение концентрации ацетата калия в системе $Zn(CH_3COO)_2$ — KCH_3COO — H_2O при одном и том же соотношении между ацетатом цинка и водой повышает значение T_g (составы 12 и 14).

Отсутствие в работе [16] данных о химическом составе стекол и температурах синтеза не позволяет провести сравнение с результатами данного исследования, однако не мешает усомниться в той части работы [16], где сказано о том, что количество воды в стеклах не превышало 1 мол. %. Более длительная выдержка в расплавленном состоянии и предельно высокие температуры синтеза, применяемые для синтеза стекол в нашем исследовании, укрепляют в этом сомнении.

Результаты данной работы, а также литературные данные, свидетельствующие о сохранении в ацетатных стеклах воды [15–17], позволяют предположить, что получение безводных ацетатных стекол в указанных системах, по-видимому, маловероятно.

Таким образом, на основании того, что количество воды, входящее в состав этих стекол, превышает десятки мольных процентов, можно предположить, что и в рассмотренных ацетатных системах (так же как в водно-нитратных, водно-хлоридных, водно-иодатных, водно-сульфатных и водно-фосфатных) вода является составной частью стекол, определяющей их строение и свойства и, следовательно, и водно-ацетатные стекла можно отнести к водно-электролитным стеклам.

Литература

1. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
2. *Ван Везер.* Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962.
3. *Cambrilge D. E. C.* The structural chemistry of phosphorus. University of Jeads Great Britain, 1974.
4. *Berzeliws J. J.* // Ann. Phys. 1816. V. 53. P. 393.
5. *Кобеко П. П., Кувшинский Е. В., Шишкин Н. И.* // ЖФХ. 1937. Т. 9. № 3. С. 387.
6. *Edwards J. W., Herzog A. H.* // J. Amer. Soc. 1957. V. 79. P. 3647.
7. *Лавров А. В.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 15. № 6. С. 942.
8. *Кириленко И. А., Иванов А. А., Кудинов И. Б., Елисеева В. И.* // Докл. АН СССР 1989. № 1. С. 154.

9. *Huhti A. L., Cartaganis P. A.* // Can. J. Chem. 1956. V. 34. P. 785.
10. *Щегров Л. Н.* Фосфаты даухвалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1987.
11. *Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Тростин В. Н.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 1. С. 159.
12. *Taesler J., Olovsson J.* // Acta Crystal. 1968. V. B24. P. 299.
13. *Angell C. A.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 20. P. 2143.
14. *Wong J., Angell C. A.* Glass structure spectroscopy. N. Y.; Bazel: Dekker, 1976. P. 485.
15. *Duffy J. A., Ingram M. D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V. 52. № 4. P. 224.
16. *Barthelomew R. F., Lewek S. S.* // Ibid. 1970. V. 53. № 8. P. 445.
17. *Van Uitert L. G., Bonner W. A., Grodkiewicz W. N.* // 1971. V. 6. № 5. P. 513.
18. *Кириленко И. А., Кудинов И. Б.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 4. С. 918.
19. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам молекул. М, 1971.
20. *Angell C. A., Sare I. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 32. № 3. P. 105.
21. *Стеханов А. И., Габричидзе Е. А., Попова Е. А.* Водородная связь. М.: Наука, 1964. С. 126.
22. *Юхневич Г. В., Коханова Е. Г.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 4. С. 617.
23. *Уэлсс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988.
24. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 11. С. 1920.
25. *Miyake M., Matsuda N., Sato S.* et al. // Acta Cryst. 1998. Vol. C. 54. Part. 6. P. 702.
26. *Abbova F., Boistelle R., Haser R.* // Acta Crystal. 1979. 35B. (10). P. 2514.

Глава 6

Стеклообразование в водных растворах кислот

Способность водных растворов некоторых неорганических кислот при быстром охлаждении образовывать стекла обнаружено давно [1–4]. В работах [2–4] исследовано стеклообразование в водных растворах следующих кислот: HCl, $HClO_4$, H_3PO_4, H_2SeO_4, H_2CrO_4. Полученные стекла были изучены методом ДТА, при этом было установлено, что T_g этих стекол находится в интервале температур от 125 до 160 K. В системе SO_3 — H_2O область стеклообразования располагается вблизи эвтектики (состав 29,3 мас. % SO_3) и простирается в интервале концентраций от 26,7 до 38,2 мас. % SO_3. Если прозрачные образцы этих стекол медленно нагревать, то они образуют очень вязкую жидкость, которая медленно кристаллизуется и превращается в твердую непрозрачную массу. При быстром нагревании от температуры жидкого азота до комнатной (в течении 3–5 минут) кристаллизации не происходит.

Как уже отмечалось ранее, при исследовании строения водных растворов электролитов широкое развитие получил метод дифракции рентгеновских лучей, позволяющий оценить структуру вещества в конденсированном состоянии [5]. При изучении строения водных растворов электролитов этим методом главным вопросом является вопрос о структурных перегруппировках, которые происходят в растворе в широкой области концентраций. Однако эти исследования всегда ограничены пределом концентраций, отвечающих растворимости электролита в воде при данных условиях. При наличии явления стеклообразования в системе эта проблема минимизируется, т. к. стеклообразование позволяет практически расширить доступную для исследований область гомогенности, ограниченную растворимостью электролита.

Принимая во внимание информацию о способности некоторых водных растворов неорганических кислот к стеклообразованию представлялось интересным провести комплексное исследование: установ-

ления границ областей стеклообразования, исследование дифракции рентгеновских лучей и удельной электропроводности в водных растворах ряда неорганических кислот.

Следует отметить, что водные растворы кислот являются особым объектом для исследования их методом РСА, так как рассеяние рентгеновских лучей происходит преимущественно на анионах и, следовательно, роль аниона более очевидна.

Для исследования выбраны хорошо растворимые в воде, широко используемые в практике кислоты: HCl, HNO_3, $HCOOH$, CH_3COOH, H_2SO_4, H_3PO_4. Водные растворы готовили из концентрированных или безводных кислот разбавлением. Области стеклообразования в системах кислота—вода определяли по прозрачности образцов, замороженных в жидком азоте по методике [5].

Подробности эксперимента описаны в работе [7].

Изучение структуры водных растворов электролитов методом дифракции рентгеновских лучей [8–10] показало, что изменение интенсивности рассеяния в области малых величин значения волнового вектора (0,5–1,5 $(Å)^{-1}$) может иметь различный характер.

В работе [9] сделана попытка систематизации данных по рассеянию рентгеновских лучей в области малых величин значений волнового вектора (около 1 $(Å)^{-1}$) водными растворами электролитов, полученных различными авторами. Отмечено, что у некоторых растворов электролитов в изученной области частот появляется максимум интенсивности, положение которого зависит от природы изучаемого электролита и от его концентрации. Этот максимум интенсивности на кривых рассеяния рентгеновских лучей, который в дальнейшем мы будем называть «предглавным пиком» (ПГП), проявляется перед главным диффузным максимумом. Интенсивность этого максимума увеличивается с ростом концентрации электролита, а угловые характеристики при этом не меняются. Расчет показал, что этот пик отвечает расстояниям, равным 6–14 Å.

Объяснения появления на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей такого максимума предпринимались неоднократно, однако единого мнения о причинах его появления в этой области спектра пока нет.

Так, авторы [11] полагают, что появление ПГП связано с наличием в растворах неких структур с квазикристаллической кубической решеткой, образованных гидратированными ионами, а положение ПГП

зависит от величины, полученной при извлечении кубического корня из величины концентрации электролита (моль/л). В работе [12] положение ПГП соотносят с размерами фрагментов различных структур, образующихся в растворе. В работе [10] предполагается, что максимум обусловлен средним расстоянием катион—катион в растворе, которое можно оценить по выражению $R = 7{,}73/S+0{,}3$ (Å), где S — положение первого максимума на кривой интенсивности раствора, включающей область малых значений волнового вектора $s = 0{,}5–1{,}2$. Авторы [13] связывают появление ПГП на кривых интенсивности с возникновением полимеризации в растворах стеклообразующих водно-электролитных систем. Так при исследовании стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ проведен анализ ПГП и S_i и по его полуширине оценена длина полимерной цепи L_s и количество элементарных звеньев ее составляющих.

В настоящей работе впервые проведено исследование рассеяния рентгеновских лучей в области S от 0,5 до 3 $(Å)^{-1}$ на водных растворах ряда кислот с целью установления корреляции между наличием ПГП на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей и способностью этих растворов к стеклообразованию.

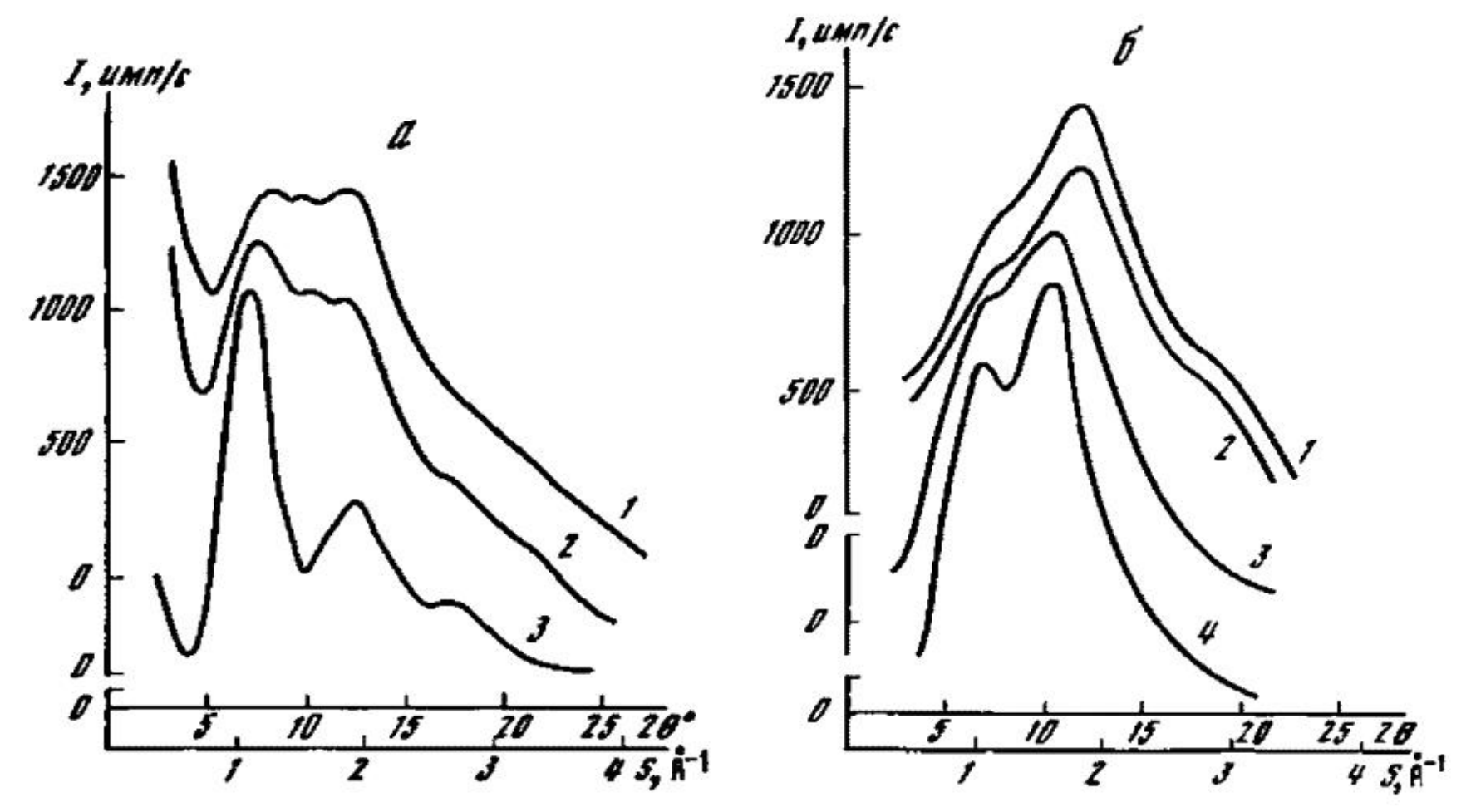


Рис. 1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водными растворами HIO_3 (а), H_3PO_4 (б): 1 — 3,85, 2 — 9,1, 3 — 48,5 мол% [HIO_3]; 1 — 7,04, 2 — 11, 3 — 25, 4 — 71 мол. % [H_3PO_4]

Результаты рентгенодифракционного эксперимента представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Область стеклообразования в системе HIO_3 — H_2O простирается от 33 до 60 мол. % HIO_3 [14], в системе H_3PO_4 — H_2O — от 15 до 100 мол. % H_3PO_4 [1], а в системе H_2SO_4 — H_2O стеклуются все растворы с концентрацией выше 36 мол. % H_2SO_4 [15]. В системах HNO_3 — H_2O и HCOOH — H_2O стеклообразование наблюдается только при составах, соотношение компонентов в которых близко 1 : 1, а в системах HCl — H_2O и CH_3COO — H_2O стеклообразование не обнаружено [15].

Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области ПГП растворов HIO_3 и H_3PO_4 показаны на рис. 1 а, б. Из рис. 1 видно, что ПГП находится в области 1 $(Å)^{-1}$. При уменьшении концентрации кислоты положение ПГП не меняется, но интенсивность падает. Следует отметить, что при концентрациях: 3,85 мол. % HIO_3, а также 7,04 и 11 мол. % H_3PO_4 наблюдается только плечо у основного пика. С увеличением концентрации всех кислот интенсивность ПГП возрастает. В стеклообразующем растворе иодноватой кислоты состава (3а) интенсивность этого пика выше основного диффузного максимума. Согласно проведенным расчетам [16],

Таблица 1. Стеклообразование и наличие ПГП в водных растворах кислот

Кислота	Концентрация		Стеклообр.	$R_{ПГП}$, Å	$S_{ПГП}$, $Å^{-1}$
	мол.%	мол. к-ты / мол. воды			
HIO_3	3,85	1:25	–	–	Плечо
	9,1	1:10	–	7,7	1,0
	48,5	1:1,06	Стекло	7,7	1,0
H_2SO_4	9,1	1:10	–	–	–
	72,0	1:0,39	Стекло	7,7	1,0
H_3PO_4	7,04	1:13	–	–	–
	11,0	1:8	–	–	Плечо
	25,0	1:3	Стекло	–	"
	71,0	1:0,4	"	7,7	1,0
HNO_3	25,0	1:3	–	–	–
	52,3	1:0,91	Стекло	Нет данных	
	100		–	"	"
HCl	25,0	1:3	–	–	–
HCOOH	47,5	1:1,1	Стекло	–	–
	95,0	1:0,052	–	–	–
CH_3COOH	50,0	1:1	–	–	–
	58,0	1:0,72	–	–	–
	100		–	–	Плечо

стеклообразующий раствор состава (3а) представляет собой полимер с длиной цепи $L_s \cong 40$ Å, состоящей из 5–6 элементарных звеньев размером 7–8 Å.

Для системы HNO_3 — H_2O в области концентраций выше 30 мол. % HNO_3 получить качественную дифрактограмму не удалось из-за высокой химической активности этой кислоты. В системах HCl — H_2O и HCOOH — H_2O ПГП не обнаружен, а в CH_3COOH — H_2O имеется плечо только для концентрации 100 мол. %. CH_3COOH.

В табл. 1 сопоставлены данные по наличию ПГП на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водными растворами рассматриваемых кислот и их способностью к стеклообразованию. Анализ полученных данных показал, что ПГП имеет место только в системах с широкой областью стеклообразования, т. е. для растворов кислот: HIO_3, H_2SO_4 и H_3PO_4. При этом параметры рассеяния, характеризующие ПГП (S и R, где S — местоположение ПГП, а R — среднее расстояние катион—катион в растворе, которое можно оценить по выражению $R = 7{,}73/S + 0{,}3$) для растворов этих кислот близки, что свидетельствует о близости расстояний, ответственных за появление ПГП. Эти размеры R = 7–8 Å и соответствуют длине элементарных звеньев, составляющих полимерную цепь.

Для растворов кислот HNO_3, HCl, HCOOH явление стеклообразования выражено не столь ярко или вообще не наблюдается в указанных условиях. При этом ПГП на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей также не выражен. Таким образом, в пределах изученного круга водных растворов кислот установлена однозначная связь между явлениями стеклообразования и характером рассеяния рентгеновских лучей в области значений S от 0,5 до 1,0 $(Å)^{-1}$.

Интересно отметить, что имеются и другие данные, свидетельствующие о различии в поведении этих двух групп кислот. На рис. 2 показана концентрационная зависимость энергии активации электропроводности (E_χ водных растворов того же ряда кислот в широкой области концентраций, рассчитанная в интервале 25–50 °C). Из рис. 2 видно, что растворы кислот делятся на такие же две группы: I — растворы HIO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 и II — растворы HCl, HNO_3, HCOOH. В первой группе кислот энергия активации электропроводности Ea_χ резко возрастает с увеличением концентрации, а во второй — практически не зависит от концентрации. Резкое возрастание Ea_χ в области

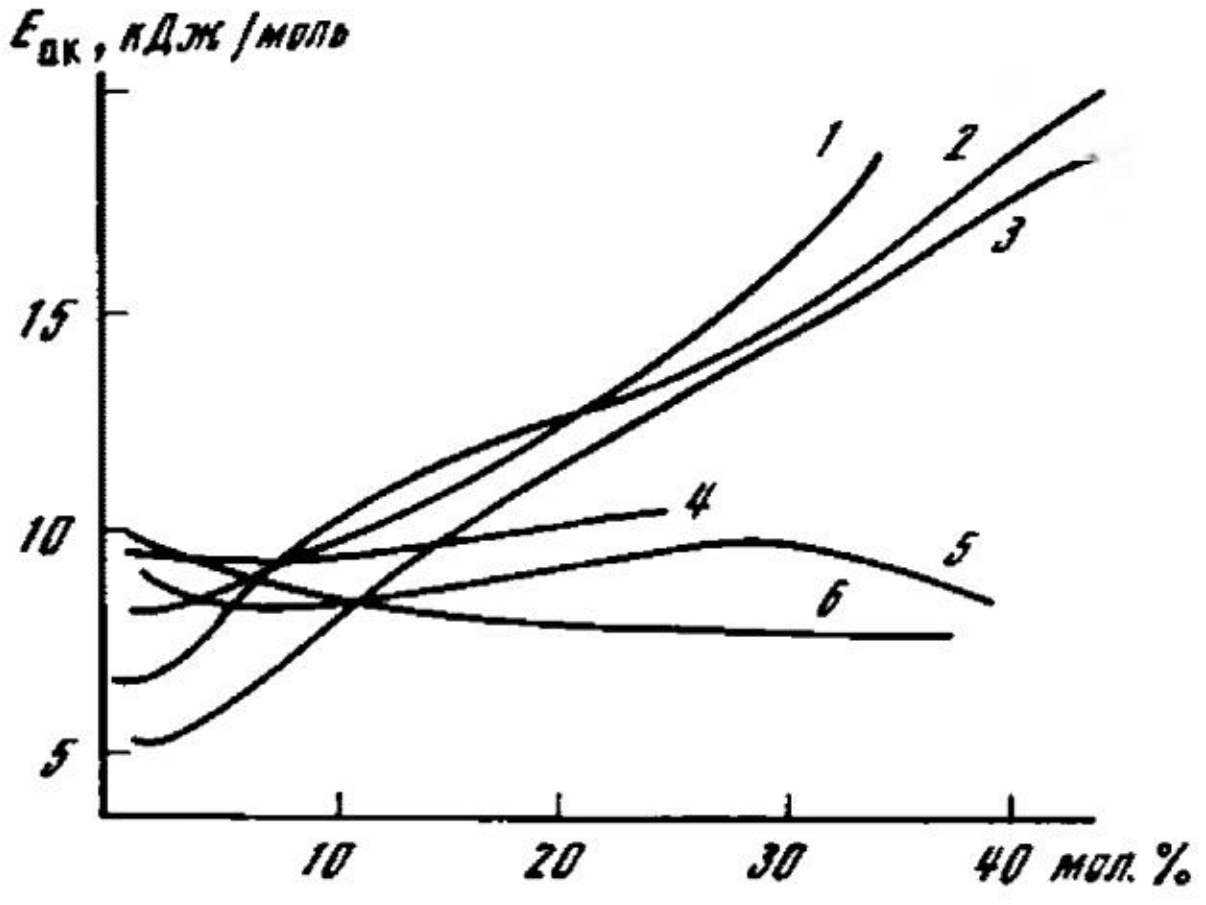


Рис. 2. Энергии активации удельной электропроводности водных растворов кислот, расчитанные в интервале 25–50 °C: 1 — HIO_3, 2 — H_2SO_4, 3 — H_3PO_4, 4 — HCl, 5 — HNO_3, 6 — HCOOH

концентрированных растворов отмечалось и ранее [14, 18] и связывалось с процессами полимеризации.

Важно отметить, что разделение исследуемого ряда водных растворов кислот по энергии активации электропроводности на две группы соответствует разделению этих же водных растворов кислот на аналогичные две группы на основании анализа наличия ПГП на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей этих растворов и их стеклообразующей способности.

В ряде работ [13, 17] высказано предположение, что стеклообразование в водно-электролитных системах связано с возникновением полимерных цепей. Подтверждением этого могут служить результаты дифракционного исследования в системе $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O [11]. На кривых интенсивности рассеяния стекла состава $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ обнаружен ПГП и выделен структурный фрагмент, представляющий собой полимер с длиной цепи около 75 Å, состоящей из 4–5 элементарных звеньев размером 16 Å.

Таким образом, можно предположить, что наличие пика на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в области малых значений

волнового вектора ($S = 0,5–1,5$ (Å)$^{-1}$) в стеклообразующих водных растворах исследуемых кислот, по-видимому, также обусловлено полимеризацией.

1. Система HF — H_2O

Физические свойства жидкого фтористого водорода свидетельствуют о весьма необычном характере этой жидкости. Подобно воде HF является ассоциированной жидкостью и в отношении растворимости многих неорганических веществ также поразительно напоминает воду [20, 27].

Молекула фтористого водорода сильно поляризована и имеет большую склонность к ассоциации за счет водородных связей, однако жидкий HF обладает малой вязкостью, что является необычным для ассоциированных жидкостей. Фтористый водород неограниченно растворим в воде [27]. Известно, что HF входит в состав безводных фторидных стекол, образующихся в системах типа MeF_n — HF [22], что представляет дополнительный интерес, особенно в связи с тем, что стеклообразование в них связывают с образованием сильных водородных связей, определяющих строение этих стекол.

Известно, что кристаллы твердого фтористого водорода построены из зигзагообразных цепей HF … HF, связанных посредством водородных связей [21]. Существование полимерных цепочек в твердом и жидком HF позволяет предположить возможность получения его в стеклообразном состоянии.

Таким образом, исследование системы HF — H_2O представляет особый интерес, вызванный, во-первых, близостью свойств фтористого водорода и воды и, во-вторых, особенностью свойств и строения HF [19, 20]. Кроме того, факт существования стеклообразования в системах кислота—вода [1–4, 15] послужил дополнительным стимулом для исследования системы HF — H_2O на предмет наличия в ней явления стеклообразования. О возможности стеклообразования в системе HF — H_2O ранее в литературе не упоминалось.

Жидкий фтористый водород получали конденсацией газообразного HF чистотой 99,8 %. Водные растворы готовили разбавлением замороженного жидким азотом безводного фтористого водорода в сосуде из фторопласта-4МБ путем введения заданных количеств воды

из шприца с последующим взвешиванием проб. По прозрачности замороженных в жидком азоте растворов определяли границы области стеклообразования в системе.

Подробно результаты исследования изложены в работе [23].

Согласно данным по растворимости [24], в системе HF — H_2O образуются три кристаллогидрата состава соответственно: $HF \cdot H_2O$, $2HF \cdot H_2O$, $4HF \cdot H_2O$.

Область стеклообразования в системе HF — H_2O простирается от 29 до 35,5 мас. % HF, что соответствует соотношению компонентов, отвечающих составам $HF \cdot 2{,}5H_2O$ — $HF \cdot 2H_2O$.

На рис. 3 представлена диаграмма состояния системы HF — H_2O по данным [24], на которой отмечены границы области стеклообразования, установленные в настоящей работе. Область стеклообразования находится вблизи первой эвтектики со стороны воды.

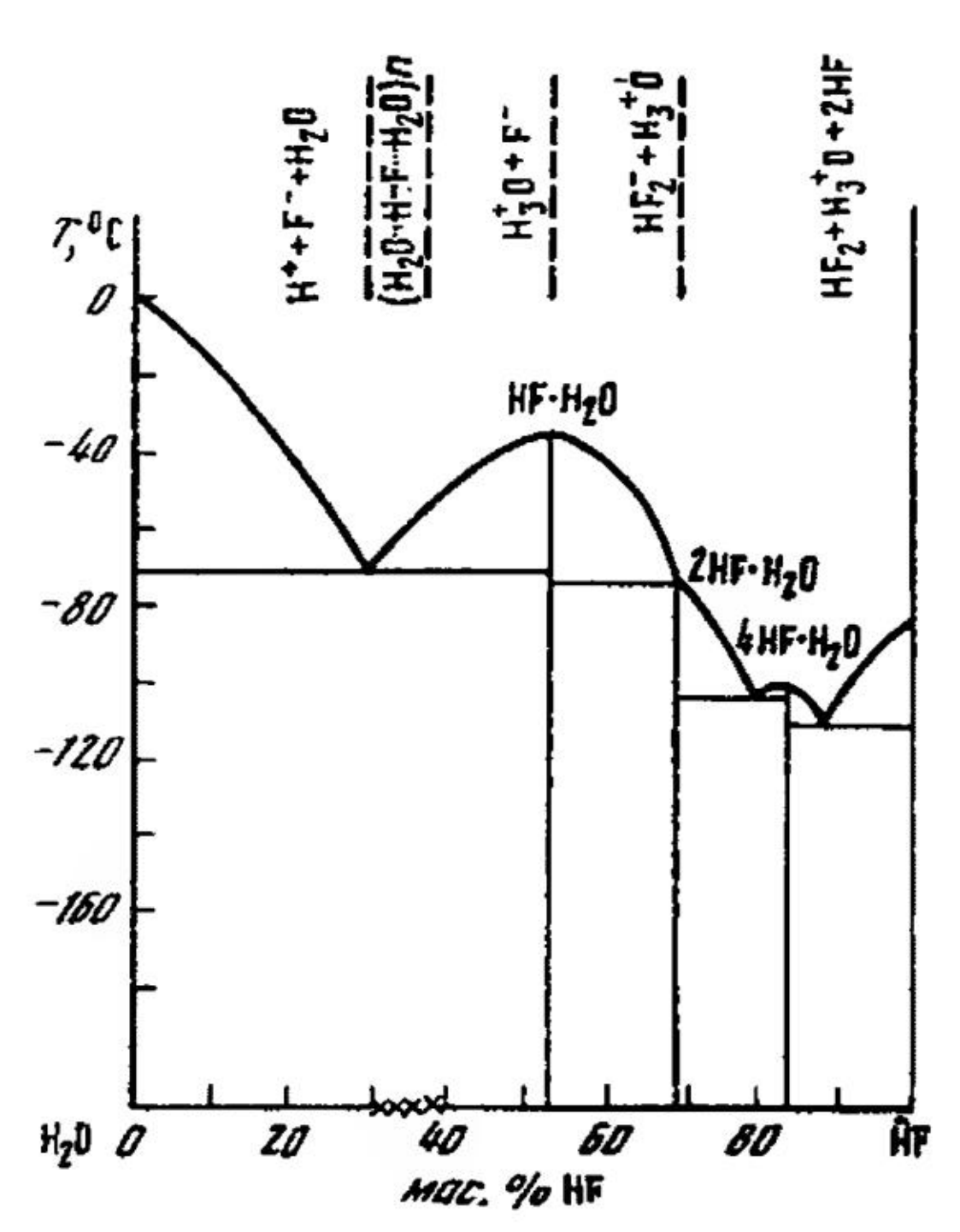


Рис. 3. Диаграмма состояния системы HF — H_2O

Безводный фтористый водород при охлаждении жидким азотом кристаллизуется. Несмотря на полимерную природу, жидкий фтористый водород в указанном режиме охлаждения, кстати, так же, как и вода [4], не стеклуется. Таким образом, на примере фтористого водорода можно предположить, что процесс полимеризации для явления стеклообразования условие необходимое, но, очевидно, недостаточное. Кроме того, сложность аниона, как уже неоднократно отмечалось, для стеклообразования в водно-электролитных системах играет существенную роль [6] и в случае HF (геометрический образ иона фтора — шар) это подтверждает.

Согласно методике исследования водно-электролитных стеклообразующих систем, изложенной в работе [25], при наличии информации о структуре одного из компонентов бинарной системы в кристаллическом состоянии, можно провести построение схемы возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования этой системы, при добавлении второго компонента. Вопрос о том, как будет происходить присоединение молекулы воды к молекуле HF, т. е. сохранится ли структурный мотив кислоты, как это было в случае с H_2SO_4, или он будет разрушен (случай HIO_3), решался с помощью информации о свойствах водных растворов HF, которые в ряде случаев, по сравнению со свойствами других кислот, аномальны.

Так, данные о максимуме электропроводности в водных растворах HF аномально выделяются не только среди кислот и гидроксидов, но и всех известных водных растворов электролитов. В водных растворах HF наблюдается самая высокая концентрация максимума электропроводности — 70 мол. % HF и самое высокое значение величины электропроводности [18]. Аномалия наблюдается и для плотности растворов этой системы, а положение максимума плотности также приходится на состав 70 мол. % HF [26]. На этот же состав попадает максимум отклонения объема растворов HF от вычисленного по правилу аддитивности [27].

На рис. 4 даны концентрационные зависимости удельной электропроводности и плотности, построенные по данным [26]. Из рисунка видно, что максимумы электропроводности и плотности соответствуют, согласно диаграмме состояния (рис. 3), составу соединения $2HF \cdot H_2O$, которое, по-видимому, существует и в жидком состоянии. Высокая проводимость соединения свидетельствует о его диссоциации. Суще-

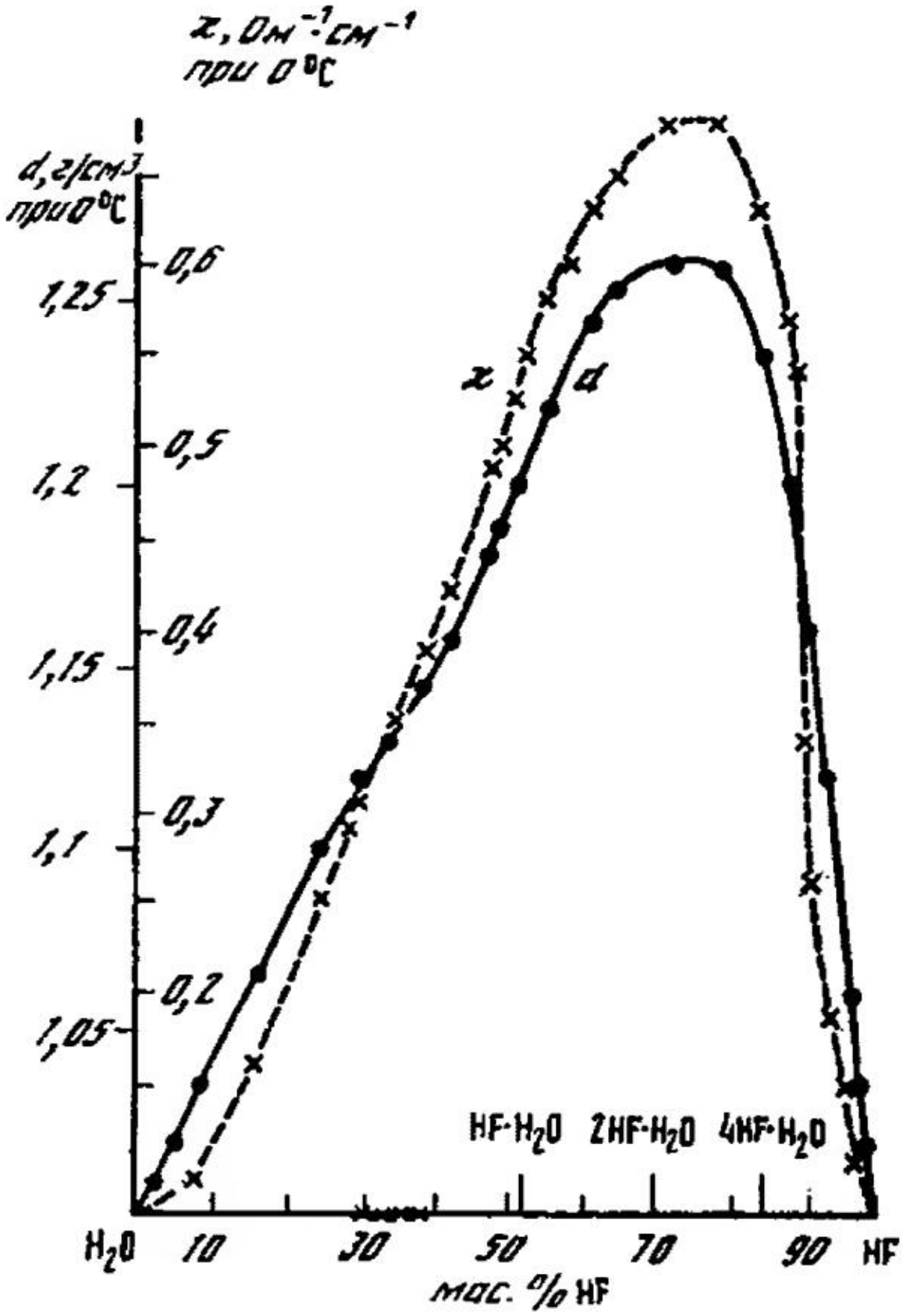


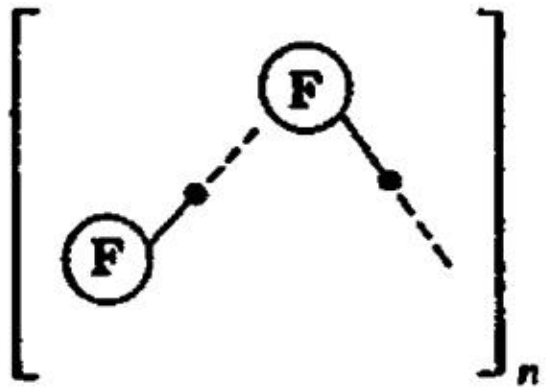
Рис. 4. Концентрационная зависимость электропроводности и плотности для растворов системы HF — H_2O. Стеклообразующие составы даны на шкале состава в мас. % в виде — **x**

ствование соединения $2HF \cdot H_2O$ в растворе и его диссоциация, а также то обстоятельство, что при добавлении воды к HF образуются ионы H_3O^+ и HF_2^- [27], позволяют сделать вывод о том, что при введении воды в систему идет процесс разрушения структуры HF.

Согласно методике, данной в работе [25], переход от безводного HF к разбавленным растворам через образование ионов H_3O^+ и HF_2^-

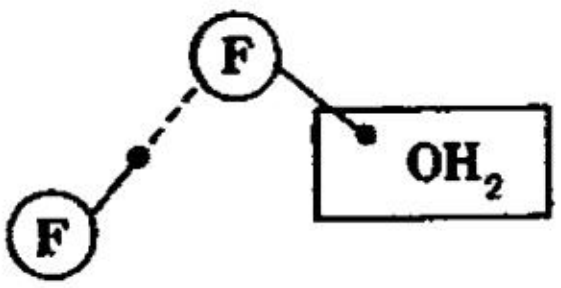
по-видимому, можно изобразить схемой (концентрационный интервал — 0,5 молекулы H_2O).

1. HF

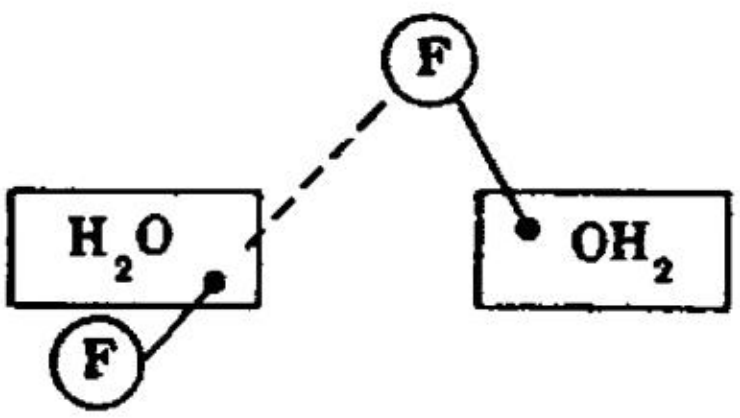


$+ H_2O \rightarrow$

2. $HF \cdot 0{,}5H_2O$

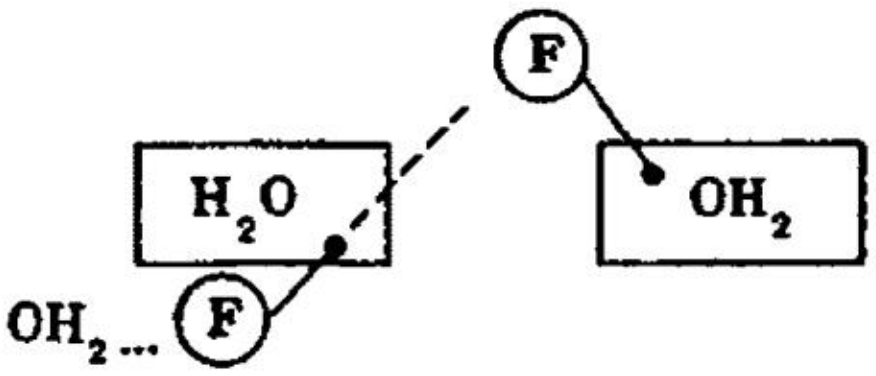


или $HF_2^- + H_3O^+ \xrightarrow{+H_2O}$



или $2H_3O^+ + 2F^- \xrightarrow{+H_2O}$

4. $HF \cdot 1{,}5H_2O$



или $OH_2 \ldots F{-}H \ldots OH$

5. $HF \cdot 2H_2O$

Составы под номерами 5, 6 — стеклообразующие растворы, причем стабильность к кристаллизации состава 5 выше, чем состава 6, что проявляется при нагревании от температуры жидкого азота до комнат-

ной, в ходе которого для состава 5 переход стекло—жидкость идет без кристаллизации, в то время как для состава 6 этот переход происходит через кристаллизацию. Дальнейшее увеличение концентрации воды, по-видимому, приводит к разрушению полимерной цепи, и растворы, менее концентрированные, чем раствор состава 6, при охлаждении в жидком азоте кристаллизуются. На рис. 3 в верхней части диаграммы состояния системы HF — H_2O отмечены концентрационные границы существования предполагаемых фрагментов структур, отвечающих приведенной схеме.

Если схема верна, то становится ясным, почему на составе $2HF \cdot H_2O$ наблюдаются аномалии в свойствах. Существующее в жидком состоянии соединение $2HF \cdot H_2O$ диссоциирует с образованием ионов H_3O^+ и HF_2^-. Ион HF_2 имеет линейную структуру с короткой водородной связью d(F—F) = 2,26 Å (в кристаллическом HF d(F—F) = 2,67 Å) и энергией водородной связи, в 8 раз превышающей энергию водородной связи в HF [28]. По-видимому, линейный ион HF_2 создает особо благоприятные условия для миграции протона вдоль сильной симметричной связи между ионами фтора. Те же благоприятные условия, но в меньшей степени, существуют и для иона гидроксония (d (O–O) = 2,45 Å). Таким образом, HF_2^- и H_3O^+ — ионы, для которых максимально реализуется механизм туннельного переноса протона [29]. Этим и можно объяснить максимум электропроводности на составе $2HF \cdot H_2O$. Отход от стехиометрии состава соединения уменьшает концентрацию этих ионов, и электропроводность падает. Максимум плотности и максимальное отклонение объема HF от аддитивности на этом же составе объяснимы короткими водородными связями, имеющими место в этих ионах, что и приводит к росту плотности и уменьшению объема.

В водных растворах электролитов положение максимума электропроводности связывают с разрушением структуры воды. Система HF — H_2O — единственная среди бинарных водно-электролитных систем, в которой максимум электропроводности находится на фазовой диаграмме растворимости ближе к составу электролита (HF), чем к воде. Возможно в данной системе положение максимума электропроводности также свидетельствует о разрушении структуры растворителя, только здесь в роли растворителя, по-видимому, выступает фтористый водород.

Методика построения схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в стеклообразующей системе, до сих пор применялась строго в границах области стеклообразования. В настоящей работе, благодаря сочетанию этой методики с данными о характере взаимодействия компонентов (вид диаграммы состояния) и физико-химическими свойствами фтористого водорода, удалось не только построить схему возможных структурных перегруппировок для системы HF — H_2O в границах области стеклообразования, но и на ее основе дать объяснение некоторым аномальным свойствам водных растворов фтористого водорода, которые до сих пор не имели однозначного объяснения.

Следует отметить еще одно интересное наблюдение, сделанное при исследовании стеклообразования в системе HF — H_2O. Обнаружено, что максимум температуры кипения азеотропной смеси системы HF — H_2O приходится на область стеклообразования, что позволяет сделать предположение о полимерном строении жидкой фазы, соответствующей составу азеотропа.

Литература

1. *Ван Везер*. Фосфор и его соединения. М.: ИЛ, 1962.
2. *Vuillard G. E.* // Bull. Soc. Chim. France. 1954, 802.
3. *Vuillard G. E.* // Annls Chim. Paris. 1957. V. 2. P. 233.
4. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
5. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980.
6. *Angell C. A., Sare I. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 32. № 3. P. 105.
7. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Кравчук К. Г., Тростин В. Н.* // Докл АН СССР. 1990. Т. 310. № 4. С. 919.
8. *Дорош А. К., Скрышевский А. Ф.* // Журн. струк. химии. 1967. Т. 8. № 2. С. 348.
9. *Palinras G., Kalman E.* // Z. Naturforsch. 1981. Bd. 36A. № 12. S. 1367.
10. *Дорош А. Л., Костюченко А. Ю., Скрипко К. И.* // В сб. Растворы — электролитные системы. Иваново, 1988. С. 26.
11. *Sousa Olivira M. A., Cabaco M. I.* // Port. Phys. 1979. V. 10. № 1/2. P. 57.
12. *Ватолин М. А., Пастухов Э. А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
13. *Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Тростин В. С.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 1. С. 159.

14. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Азарова Л. А., Виноградов Е. Е.* // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 8. С. 2119.
15. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 11. С. 1920.
16. *Иванов А. А.* Структура, электропроводность и другие физико-химические свойства концентрированных растворов водно-электролитных систем. Дисс. ... докт. хим. наук. М., 1992.
17. *Кириленко И. А., Иванов А. А., Кудинов И. Б.* // Журн неорг. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 842.
18. *Иванов А. А.* // Изв. вузов. Хим. и технол. 1989. Т. 32. № 10. С. 3.
19. *Митчелл Дж., Смит Д.* Акваметрия. М.: Химия, 1980.
20. *Саймс Дж.* Фтор и его соединения. М.: ИЛ, 1953. Т. 1.
21. *Габуза С. П., Гагаринский Ю. В., Полищук С. А.* Структура и химическая связь. М.: Атомиздат, 1978.
22. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974.
23. *Кириленко И. А., Суховерхов В. Ф., Иванов А. А.* // Докл. АН СССР. 1992. Т. 325. № 5. С. 987.
24. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972.
25. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 417.
26. *Timmermans J.* Handbook. L., 1960. V. 4. P. 441.
27. *Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Химия, 1956.
28. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1969.
29. *Бокрис Дж., Конуэй М.* Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967.

Глава 7

Явление стеклообразования и азеотропии в системах кислота — вода и спиртовых растворах органических соединений

При исследовании стеклообразования в системе HF — H_2O [1] было обнаружено интересное явление: максимум температуры кипения азеотропной смеси компонентов данной системы приходится на область стеклообразования. Исходя из представлений о полимерной природе явления стеклообразования [2–4], было сделано предположение о полимерном строении жидкой фазы, соответствующей составу азеотропа в системе HF — H_2O.

В случае образования азеотропных смесей на кривых зависимости давления от состава при постоянной температуре имеются максимумы или минимумы. При максимуме на изотерме азеотроп называется положительным, при минимуме — отрицательным. Среди двойных систем с азеотропными смесями примерно 93 % приходится на системы с положительными азеотропами.

Обнаруженное для системы HF — H_2O совпадение по составу исходных растворов двух явлений азеотропии и стеклообразования явилось отправным моментом для целенаправленного исследования стеклообразующей способности водных растворов ряда неорганических кислот тех бинарных систем, в которых наблюдается явление азеотропии. Для решения поставленной задачи были выбраны следующие азеотропные системы: HF — H_2O; HCl — H_2O; HBr — H_2O; HI — H_2O; HNO_3 — H_2O; H_2SO_4 — H_2O; $HClO_4$ — H_2O; HCOOH — H_2O. Азеотропные смеси, образующиеся во всех этих системах, соответствуют по составу максимуму на кривой кипения $T = f(x)$.

Растворы кислот готовили разбавлением препаратов исходных кислот, если концентрация кислоты превышала ее содержание в азеотропной смеси. Контроль за концентрацией кислоты осуществлялся по плотности растворов. Таким способом приготовлены растворы систем $HCl — H_2O$, $HNO_3 — H_2O$, $H_2SO_4 — H_2O$, $HClO_4 — H_2O$, $HCOOH — H_2O$.

Иодистоводородная кислота, использованная для работы, содержала 46 мас. % HI. Состав азеотропной смеси в системе $HI — H_2O$ соответствует 56 мас. % HI. В силу того что содержание кислоты в исходном реактиве ниже, чем в азеотропной смеси, проводили перегонку и отбирали фракцию, кипящую при температуре 125–127 °С, по методике [5]. Естественно, возможность получения более концентрированных растворов HI таким способом ограничена составом азеотропной смеси. Поскольку другие методы концентрирования растворов йодистого водорода не использовались из-за их сложности, область исследования растворов данной системы была ограничена азеотропным составом.

В системе $HF — H_2O$ растворы готовили двумя способами: разбавлением фтористоводородной кислоты состава 42 мас. %HF и разбавлением замороженного жидким азотом безводного фтористого водорода [1].

В системе $HBr — H_2O$ бромистый водород получали согласно уравнению реакции $2NaBr + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HBr$. Бромистоводородная кислота синтезирована согласно [6]. В реактор с серной кислотой (предварительно разбавленной до соотношения $3H_2SO_4 : 1H_2O$, что дает возможность получать бромистый водород, почти свободный от брома) засыпали размельченный бромид натрия. В результате бурной реакции выделяющийся бромистый водород через отводную трубку поступал в контейнер с водой и растворялся в ней. Таким способом получен раствор с содержанием 55 мас. % HBr, слегка окрашенный в желтый цвет. Растворы системы $HBr — H_2O$ меньших концентраций готовили разбавлением этого раствора.

Растворы системы $HClO_4 — H_2O$ получали из дигидрата хлорной кислоты $HClO_4 \cdot 2H_2O$. Невозможность в наших условиях приготовить более концентрированные растворы препятствует получению объективной информации о протяженности границ области стеклообразования в этой системе. Согласно работе [7], максимум на изотермах

вязкости для водных растворов хлорной кислоты приходится на состав 50 мол. % $HClO_4$ и, следовательно, скорее всего этот состав $HClO_4 \cdot H_2O$ обладает большей стеклообразующей способностью, чем $HClO_4 \cdot 2H_2O$, а это в свою очередь позволяет предположить, что область стеклообразования в этой системе выходит за приделы состава 50 мол. % $HClO_4$. Однако вхождение в состав области стеклообразования системы $HClO_4$ — H_2O (границы которой до конца не установлены) состава азеотропной смеси 31 мол. % $HClO_4$ позволяет выполнить задачу исследования.

Границы области стеклообразования во всех системах определяли по прозрачности растворов, замороженных в жидком азоте по методике [8]. Подробности эксперимента представлены в работе [9].

В табл. 1 представлены результаты исследования границ областей стеклообразования в системах кислота — вода и информация о наличии явления азеотропии в этих системах и виде азеотропа. Помимо систем галогенид водорода — вода, в которых образуются азеотроные смеси, в таблицу включен еще ряд ранее изученных систем, в которых явление азеотропии не наблюдается, а стеклообразование имеет место.

Таблица 1. Составы азеотропных смесей и границы областей стеклообразования в исследуемых системах

Система	Состав азеотропа, мол. % кислоты	Вид азеотропа	Границы области стеклообразования, мол.% кислоты
H_2O–HF	29 - 38	Max	27 - 35
H_2O–HCl	11	То же	10 - 18
H_2O–HBr	16.8	»	11.5 - 18
H_2O–HI	15.2	»	11.1 - 15.2
H_2O–HNO_3	38	»	35 - 50
H_2O–H_2SO_4	91.4	»	30 - 100
H_2O–$HClO_4$	31	»	17 - 33.3
H_2O–HCOOH	56	»	34 - 61
H_2O–CH_3COOH	–	–	–
H_2O–HIO_3	–	–	33 - 60
H_2O–H_3PO_4	–	–	15 - 100

Целесообразность такого дополнения будет обсуждена ниже. Из табл. 1 следует, что для всех систем кислота — вода, в которых наблюдается явление азеотропии, имеет место явление стеклообразования.

При исследовании границ областей стеклообразования в перечисленных системах кислота — вода проводились наблюдения за поведением стеклообразующих составов при переходе из стеклообразного состояния в раствор в ходе нагревания от температуры жидкого азота до комнатной. При охлаждении в жидком азоте все растворы, принадлежащие по составу области стеклообразования, застывают в прозрачные стекла. Однако не все образцы одинаково ведут себя при переходе из стеклообразного состояния в раствор. Большинство составов проходит этот путь через кристаллизацию, меньшая часть — минуя ее. Вообще для стеклообразного состояния способ перехода из стекла в раствор является критерием устойчивости стеклообразного состояния: наиболее устойчивыми считаются стекла, которые в ходе нагревания переходят из стекла в раствор без кристаллизации.

Все восемь исследованных систем, в которых имеют место явления стеклообразования и азеотропии, по характеру перехода образцов из стеклообразного состояния в раствор при нагревании можно разделить на три группы: 1) все образцы проходят этот путь без кристаллизации (система H_2SO_4 — H_2O); 2) все образцы проходят этот путь через кристаллизацию ($HClO_4$ — H_2O, HCOOH — H_2O); 3) большая часть образцов проходит этот путь через кристаллизацию, в то время как один состав (редко два) — без кристаллизации. Самым неожиданным является тот факт, что без кристаллизации этот путь в системах HF — H_2O, HCl — H_2O, HBr — H_2O, HI — H_2O проходят образцы состава азеотропной смеси. Таким образом, в этих системах наиболее устойчивыми к кристаллизации являются стекла, по составу соответствующие составу азеотропной смеси.

Среди многообразия гипотез и критериев, пытающихся объяснить причины стеклообразования в неорганических системах, представленных в монографии [10], есть критерии, связывающие способность к стеклообразованию с прочностью межатомных связей в соединении. Например, критерий Сана (для окислов MO_x), согласно которому чем прочнее связи, тем медленнее происходит процесс перегруппировки, и поэтому легче образуется стекло.

В работе [11] Роусон показал, что Сан не учитывает важный фактор температуры плавления. По мнению Роусона, сама температура

плавления, в случае простого вещества или соединения, или температурный интервал ликвидуса для многокомпонентной системы служат мерой энергии связей. Он предложил в качестве критерия стеклообразования для оксидов использовать отношение прочности межатомных связей (прочность одинарной связи М—О в ккал.) к температуре плавления, выраженной в градусах Кельвина. Рассмотрение температуры плавления и температур ликвидуса особенно в бинарных системах очень плодотворно. Он показал, что существует много систем, в которых ни один компонент не образует стекол, а в определенном интервале концентраций в двойных системах стекла образуются. Он нашел, что область стеклообразования часто является областью составов с низкими температурами ликвидуса. Этот эффект объясняется тем обстоятельством, что отношение прочности связи к температуре ликвидуса для двойных составов больше, чем для любого из чистых компонентов, и поэтому стеклообразование будет более вероятным, тем более для состава эвтектики.

В работе [12] это правило особенно хорошо проиллюстрировано на примере простых органических жидкостей, для которых энергия связи прямо пропорциональна температуре кипения. Расчеты показывают, что для данного класса веществ склонность к стеклообразованию увеличивается с возрастанием отношения $T_{кип}/T_{пл}$ и что способность к стеклообразованию появляется при соотношении $T_{кип}/T_{пл} > 1{,}6$.

Представляется интересным воспользоваться критерием Роусона [11] и выводами работы [12] для анализа рассматриваемых систем кислота — вода и провести «количественную» оценку стеклообразующей способности некоторых образцов: исходных компонентов, входящих в состав этих систем, и образцов, соответствующих составу азеотропной смеси.

Данные о величинах температур плавления и кипения индивидуальных соединений, температур плавления составов эвтектик и азеотропных смесей в исследуемых системах взяты из справочников [13, 14].

В табл. 2 и 3 представлены результаты, сделанных нами расчетов величин отношения $T_{кип}/T_{пл}$, характеризующих стеклообразующую способность исходных кислот и азеотропных составов и дана информация о стеклообразующей способности исследуемых кислот и их водных растворов.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные данные о стеклообразующей способности исходных компонентов

Вещество	$T_{пл}$, K	$T_{кип}$, K	$T_{кип}/T_{пл}$	Стеклообразование	
				индивидуальное вещество	водный раствор
HF	189.8	292.5	1.5	Нет	Да
HCl	159	188	1.2	–	То же
HBr	186.1	206.2	1.1	–	»
HI	222.1	237.6	1.1	–	»
HNO_3	232	359	1.5	Нет	»
H_2SO_4	283.3	569.2	2.0	Да	»
$HClO_4$	171	383	2.2	–	»
HCOOH	281.3	373.8	1.3	Нет	»
CH_3COOH	289.7	391.1	1.3	То же	Нет
HIO_3	Разлагается при плавлении			»	Да
H_3PO_4	315.3	Выше 423 разлагается		Да	То же
H_2O	373	373	1.3	Нет	Нет

Таблица 3. Оценка стеклообразующей способности азеотропных составов

Система	$T_{кип}$, K (азеотропный состав)	$T_{пл}$, K (ликвидус соответствующего составу азеотропа)	$T_{кип}/T_{пл}$
H_2O–HF	387.5	213	1.8
H_2O–HCl	383	199	1.9
H_2O–HBr	399	198	2.0
H_2O–HI	399.5	215	1.9
H_2O–HNO_3	393	233	1.7
H_2O–H_2SO_4	612	278	2.2
H_2O–$HClO_4$	476	246	1.9
H_2O–HCOOH	380.7	233	1.6

Из табл. 2 следует, что H_2PO_4 и H_2SO_4 способны к стеклообразованию без участия воды, и это подтверждается экспериментально. Однако если для серной кислоты имеет место соответствие между стеклообразующей способностью, рассчитанной из отношения $T_{шп}/T_{пл}$, и экспериментом, то для фосфорной кислоты это только экспериментальный факт, который не может быть проверен критерием Роусона, в силу того что H_3PO_4 разлагается при 150 °С. Из табл. 2 также видно, что хлорная кислота обладает самой высокой величиной отношения $T_{кип}/T_{пл}$ и, следовательно, должна иметь большую склонность к стеклообразованию, что мы и предполагали изначально. Однако проверить это пока не представляется возможным, так как концентрированная хлорная кислота крайне опасна и часто сама по себе разлагается со взрывом. Относительно воды известно, что стекло из нее удается получить только с помощью специальных методов в каплях и оно быстро кристаллизуется [15].

Способность к стеклообразованию образцов азеотропных составов в исследуемых системах наглядно демонстрируют данные табл. 3, из которой следует, что образцы всех азеотропных смесей имеют, согласно предполагаемому Роусоном критерию, склонность к стеклообразованию, причем она тем больше, чем больше величина отношения $T_{кип}/T_{пп}$, что хорошо подтверждается экспериментально. Интересно, что переход в ходе нагревания из стекла в раствор без кристаллизации происходит в тех системах, в которых значения отношения $T_{кип}/T_{пл}$ наиболее высоки.

Согласно работам Роусона [10, 11], наибольшей стеклообразующей способностью в системе обладают составы эвтектик; если их несколько, то, очевидно, что это самая низкоплавкая эвтектика. В связи с этим выводом представлялось интересным провести расчет отношений $T_{кип}/T_{пл}$ для составов самых низкоплавких эвтектик в исследуемых системах и сравнить их с соответствующими расчетами для азеотропных составов.

Табл. 4 позволяет провести такое сопоставление, из которого следует, что в системах HCl — H_2O, HBr — H_2O, HI — H_2O, $HClO_4$ — H_2O, $HCOOH$ — H_2O и состав низкотемпературной эвтектики, и состав азеотропа находятся в границах области стеклообразования, а величины их отношений $T_{кип}/T_{пл}$ практически совпадают. Любопытно, что в системах HF — H_2O, H_2SO_4 — H_2O, HNO_3 — H_2O область стеклообразования не располагается вблизи самой низкоплавкой эвтектики. Величины же

Таблица 4. Оценка стеклообразующей способности составов низкоплавких эвтектик и азеотропных смесей

Система	Границы области стеклообразования, мол. % кислоты	Состав азеотропа, мол. % кислоты	Состав эвтектики, мол. % кислоты	$T_{пл}$, K (эвтектики)	$T_{кип}$, K (эвтектики)	$T_{кип}/T_{пл}$ для составов	
						эвтектики	азеотропа
H_2O–HF	27 - 35	29 - 38	87.2	163	303	1.9	1.8
H_2O–HCl	10 - 18	11	12.8	198	373	1.9	1.9
H_2O–HBr	11.5 - 18	16.8	12.9	185	390	2.1	2.0
H_2O–HI	11 - 15.2	15.2	11.7	191	383	2.0	1.9
H_2O–HNO_3	35 - 50	38	79.1	214	361	1.7	1.7
H_2O–H_2SO_4	30 - 100	91	10.9	211	388	1.8	2.2
H_2O–$HClO_4$	17 - 33	31	97.7	171.7	388	2.0	1.9

отношений $T_{кип}/T_{пл}$ для составов азеотропных смесей больше или равны аналогичным величинам отношений для составов эвтектик.

Образование азеотропа, как правило, является следствием межмолекулярного взаимодействия компонентов в растворе, приводящего к отклонению в поведении от идеального [16]. Отклонения могут быть отрицательными и положительными. В системах с отрицательным отклонением от идеальности часто наблюдается ассоциация [17], и поэтому считается, что такие системы характеризуются сильными межмолекулярными взаимодействиями. В этом случае силы взаимодействия однородных молекул меньше, чем разнородных. Поскольку явление азеотропии представляет большое практическое значение, чрезвычайно важной задачей является его предсказание. На сегодняшний день предсказание обусловлено только возможностью количественного определения указанных отклонений по данным о свойствах компонентов. Это центральная задача теории растворов, решенная лишь для частных случаев. Имеется, однако, ряд эмпирических обобщений, полезных для решения обсуждаемого вопроса.

В работе [18] дано деление веществ на группы по способности образовывать водородные связи и на этой основе предложено качественно предсказывать степень неидеальности бинарных систем. Системы, образованные веществами, относящимися к различным группам, по-разному отклоняются от идеального поведения. Выделены восемь групп веществ, образующих отрицательные азеотропы. Исследуемые в данной работе системы принадлежат к двум из этих групп.

Обнаруженное в настоящей работе совпадение по составу растворов в системах, в которых проявляются одновременно явления и стекло-

образования, и азеотропии (табл. 1), по-видимому, свидетельствует о наличии общих причин этих явлений для данного рода систем. Исходя из полимерной природы явления стеклообразования, по-видимому, можно предположить, что все составы, входящие в область стеклообразования, обладают полимерным строением а, следовательно, и состав азеотропа в том числе. Таким образом, сделанное в работе [1] предположение о полимерном строении жидкой фазы, соответствующей по составу азеотропа в системе HF — H_2O, можно дополнить результатами данного исследования.

Температуры кипения азеотропных смесей (табл. 3) выше температур кипения исходных компонентов (табл. 2) и, следовательно, налицо факт более сильного взаимодействия между разнородными молекулами по сравнению с однородными. В ходе этого взаимодействия в исследуемых системах идет, по-видимому, процесс ассоциации (полимеризации) за счет сильных водородных связей, о чем свидетельствуют и явление стеклообразования, и максимум на кривой кипения $T = f(x)$.

Включение в табл. 1 систем кислота — вода, в которых обнаружено стеклообразование, но отсутствует азеотропия, интересно для рассмотрения причин, обусловливающих сходство и различие этих систем. Система CH_3COOH — H_2O, в которой оба явления отсутствуют, как бы находится в логике первых восьми систем, т. е. нет одного явления, нет и другого. Системы HIO_3 — H_2O и H_3PO_4 — H_2O, границы областей стеклообразования в которых даны в табл. 1, не азеотропны. Отличие этих двух систем от других заключается в том, что кислоты, входящие в их состав, термически неустойчивы. И йодноватая, и фосфорная кислоты не могут существовать в газовой фазе, так как разлагаются: HIO_3 при плавлении в районе > 115 °C, а H_3PO_4 при 150 °C. Таким образом, на базе табл. 1. можно сделать предварительный вывод: в рассматриваемых системах кислота—вода явления азеотропии и стеклообразования являются как бы спутниками при условии термической устойчивости компонентов или их смесей.

Для проверки сделанного предположения проводился анализ литературных данных о термической и химической стойкости неорганических кислот и характере их взаимодействия с водой. Проанализированы данные о свойствах еще 36 неорганических кислот помимо тех, что даны в табл. 1. Анализ полученной информации позволяет разделить рассмотренные кислоты на две группы: кислоты термически неустой-

чивые ($H_2S_2O_3$, $H_2S_2O_8$, H_2SeO_3, H_2SeO_4, H_2TeO_3, H_2TeO_4, H_3PO_3, H_2AsO_4, HSCN, H_3BO_3, HBO_2, H_2Se, $H_2N_2O_2$, H_2SiF_6) и кислоты, существующие только в растворе, которые невозможно выделить в чистом виде ($HClO_3$, $HBrO_3$, HNO_2, H_3AsO_3, H_2CO_3, HOCl, HOBr, HOI, H_2S, HPO_3, HOCN, H_2SiO_3, H_2SiO_4, $H_2Si_2O_5$, $H_2B_2O_4$, HBF_4, $HReO_4$, $HCrO_4$, $H_2Cr_2O_7$, H_4UO_8, H_2MoO_4, H_2WO_4). Только две, из рассмотренных нами дополнительно кислот, азотистоводородная (HN_3) и цианистоводородная (HCN) имеют фиксированные температуры плавления и кипения и смешиваются с водой в любых соотношениях. О системе HCN — H_2O известно, что она неазеотропна [13]. Относительно H_3N можно сказать, что нам не удалось обнаружить данных о способности этой кислоты образовывать азеотропные смеси [13, 17]. Способность же азотисто-водородной кислоты и ее водных растворов к стеклообразованию пока (из-за опасности работы с ней) не изучалась.

Суммируя результаты эксперимента и литературные данные, можно сделать следующее заключение. В системах неорганическая кислота — вода при условии термической и химической устойчивости кислот, а также их хорошей растворимости в воде наблюдается наличие двух явлений: стеклообразования и азеотропии, причем состав азеотропа находится в границах области стеклообразования. Это обстоятельство, по-видимому, может свидетельствовать о подобии в строении растворов, приводящем и к стеклообразованию, и к азеотропии. Из сказанного в свою очередь вытекает следующая практическая рекомендация. Явление стеклообразования в такого рода системах, по-видимому, может служить индикатором наличия азеотропии. т. е. предсказывать его.

Отличительной особенностью водно-электролитных стекол являются низкие значения температур стеклования, что объясняется наличием водородных связей, определяющих их строение. Хочется отметить, что основоположники учения о стеклообразном состоянии, в частности Тамман [19], Кобеко [3], объектами своих исследований в большинстве случаев выбирали именно системы с водородными связями, среди которых были и органические вещества, и неорганические кислоты, и кристаллогидраты этих кислот, предпочитая их в силу ряда причин, например силикатным стеклам. Принимая во внимание это обстоятельство, представляется любопытным рассмотреть некоторые системы типа органическое соединение — вода, в которых имеет место явление азеотропии, на предмет наличия в них стеклообразования.

С этой целью были исследованы стеклообразующие способности азеотропных систем, в состав которых входят вода и органические соединения: спирты, кислоты, бензол, толуол, ацетон, четыреххлористый углерод и хлороформ.

Растворы готовили разбавлением исходных продуктов. Контроль за концентрацией осуществляли по плотности растворов. Границы области стеклообразования во всех системах определяли по прозрачности растворов, замороженных в жидком азоте по методике [8]. Подробности даны в работе [20].

Результаты исследования границ областей стеклообразования представлены в табл. 5. Из семи азеотропных водных систем стеклообразование обнаружено только в трех: H_2O — HCOOH, H_2O — C_2H_5OH,

Таблица 5. Составы азеотропных смесей и границы областей стеклообразования в исследуемых системах

№	Система	x	x'
1	H_2O–HCOOH	56	34–61
2	H_2O–C_2H_5OH	89	73–100
3	H_2O–*изо*-C_3H_7OH	67	67–100
4	H_2O–*н*-C_4H_9OH	28	–
5	H_2O–C_4H_7COOH	4	–
6	H_2O–*трет*-C_4H_9OH	64	–
7	H_2O–*изо*-C_4H_9OH	33	–
8	C_2H_5OH–C_7H_8	19	0–72
9	C_2H_5OH–CCl_4	61	0–25
10	C_2H_5OH–C_6H_6	45	–
11	C_2H_5OH–$CHCl_3$	93	–
12	HCOOH–$CHCl_3$	85	–
13	HCOOH–CCl_4	15	–
14	H_2O–CH_3COOH	–	–
15	H_2O–CH_3OH	–	35–82
16	H_2O–$C_3H_8O_3$	–	17–100
17	H_2O–C_3H_6O	–	–

Примечание. Системы 14–17 — неазеотропны; системы 4–7, 10–14 и 17 не стеклуются; системы 1–3, 6, 8–11 образуют гомоазеотропы, остальные — гетероазеотропы; x — состав азеотропа; x — границы области стеклообразования, мол.% органического вещества

H_2O — C_3H_7OH. В этих системах составы азеотропных смесей находятся в границах области стеклообразования. При этом исходные компоненты второй и третьей систем: этиловый и изопропиловый спирты сами стеклуются, в то время как муравьиную кислоту в указанном режиме охлаждения получить в стеклообразном состоянии не удается.

При переходе из стекла в раствор в ходе нагревания от температуры жидкого азота до комнатной температуры стеклообразующие составы первой и третьей из рассматриваемых систем переходят в раствор через кристаллизацию. Стеклообразующие составы системы этанол — вода проходят этот путь без кристаллизации.

Три системы: вода — *н*-бутиловый спирт, вода — изобутиловый спирт, вода —масляная кислота являются гетероазеотропными системами (это расслаивающиеся системы, в которых составы равновесных паровых фаз лежат внутри интервала концентраций равновесных жидких фаз). Попытка исследовать стеклообразующую способность указанных систем натолкнулась на невозможность получения гомогенных растворов при низких температурах не только для азеотропного состава, но и для других составов. Несмешиваемость двух исходных компонентов при низких температурах препятствует стеклообразованию. Система вода — *трет*-бутиловый спирт не является стеклообразующей. Сам *трет*-бутиловый спирт также не стеклуется, как и его водные растворы.

Таким образом, по первым семи системам можно сделать предварительные выводы: 1 — в ряде систем состав азеотропа находится в границах области стеклообразования; 2 — гетероазеотропные системы не стеклуются.

Провести масштабное исследование стеклообразующей способности азеотропных водных растворов органических соединений невозможно в силу ограниченного числа бинарных гомоазеотропных систем. Поэтому пришлось расширить круг объектов исследования, включив в него азеотропные бинарные системы, состоящие только из органических соединений. Для этого выбраны наиболее доступные, широко применяемые на практике органические соединения. Таких систем шесть. В двух из них обнаружено явление стеклообразования.

Область стеклообразования в системе этиловый спирт — толуол (C_2H_5OH — C_7H_8) весьма обширна от 0 до 72 мол. % C_7H_8. Состав азеотропной смеси находится в границах области стеклообразования. Стеклообразующие составы указанной системы в области концентраций

от 0 до 45 мол. % C_7H_8 при нагревании переходят из стекла в раствор без кристаллизации, в то время как при большем содержании толуола образцы претерпевают этот переход через кристаллизацию. Поскольку этиловый спирт сам легко стеклуется, понятно почему большей стеклообразующей способностью обладают системы, в состав которых он входит.

В системе C_2H_5OH — CCl_4 область стеклообразования простирается от 0 до 25 мол. % CCl_4. Состав азеотропной смеси соответствует 61 мол. % CCl_4, т. е. находится за пределами области стеклообразования. В ходе нагревания образцы системы с содержанием CCl_4 до 15 мол. % переходят из стекла в раствор без кристаллизации. Увеличение содержания CCl_4 в растворе ведет к снижению стеклообразующей способности, о чем свидетельствует кристаллизация в ходе нагревания.

Четыре азеотропных системы: C_2H_5OH — C_6H_6, C_2H_5OH — $CHCl_3$, HCOOH — $CHCl_3$, HCOOH — CCl_4 не склонны к стеклообразованию. В гетероазеотропной системе HCOOH — CCl_4 во всей области концентраций не удалось получить гомогенных растворов, а, следовательно, и оценить стеклообразующую способность растворов.

Таким образом, можно сделать предварительные выводы: 1) в рассматриваемых бинарных азеотропных органических системах возможно явление стеклообразования, но в отличие от водных азеотропных бинарных систем состав азеотропа не обязательно находится в границах области стеклообразования (правда это касается только одной системы C_2H_5OH — CCl_4), да и само явление стеклообразование распространено не столь широко, как в водных системах; 2) гетероазеотропные системы не обладают стеклообразующей способностью.

Разными причинами обусловлен выбор систем H_2O — CH_3COOH, H_2O — CH_3OH, H_2O — C_3H_6O, H_2O — $C_3H_8O_3$ для исследования в них явления стеклообразования. Все системы неазеотропны. В системах вода — уксусная кислота и вода — ацетон стеклообразования не обнаружено. Границы областей стеклообразования для двух других систем вода — метанол и вода — глицерин даны в табл. 5. В системе H_2O — $C_3H_8O_3$ обнаружена обширная область стеклообразования от 17 до 100 мол. % $C_3H_8O_3$. Сам глицерин легко стеклуется. При нагревании образцов в интервале концентраций от чистого глицерина до состава, соответствующего 25 мол. % $C_3H_8O_3$, они проходят путь стекло — раствор без кристаллизации, а более разбавленные растворы — через кристаллизацию.

Попытки связать стеклообразующую способность водных растворов электролитов с особенностью строения исходных компонентов и кристаллогидратов (если таковые образуются в системе), входящих в состав области стеклообразования, предпринимаются нами давно. При этом полагается, что строение соединения в кристаллическом и стеклообразном состояниях отличается только наличием в первом и отсутствием во втором дальнего порядка. Разработана методика построения схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования с учетом структуры исходных компонентов и кристаллогидратов, соответствующих по составу образцам области стеклообразования. Обязательное условие при построении схем — рассмотрение стекол и стеклообразующих растворов водно-электролитных систем как неорганических полимеров. Именно образование полимерной структуры служит фактором, приводящим к снижению молекулярной подвижности, увеличению вязкости, что и приводит к стеклообразованию. Такие схемы построены для водно-нитратных, водно-фосфатных, водно-сульфатных, водно-фторидных и других водно-электролитных систем.

При поиске новых стеклообразующих азеотропных систем объектами исследования впервые в нашей практике стали органические системы. Известно, что эти объекты издавна привлекали внимание исследователей стеклообразного состояния. Один из основоположников учения о стекле Тамман [19] на основании исследования способности органических веществ к переохлаждению дал характеристику стеклообразующей способности разных групп этих соединений: «углеводороды, галоидопроизводные и нитросоединения переохлаждаются с трудом; аналогично ведут себя моно-, дикарбокислоты; лучше переохлаждаются вещества, содержащие гидроксильные группы: спирты, альдегидоспирты и оксикислоты, причем способность эта возрастает с ростом числа гидроксильных групп».

П. П. Кобеко [3] пришел к выводу, что при переохлаждении как органических, так и неорганических вязких систем наблюдаются одни и те же закономерности: ассоциация и полимеризация. У застывших в виде стекла жидкостей и их растворов процесс полимеризации выражен особенно сильно. Способность к переохлаждению тесно связана со структурой вещества. Именно органическая химия представляет громадное число вариаций различных соединений, в которых можно закономерно заменять одни радикалы на другие, и тем самым легко

проследить в гомологических рядах влияние типа радикала на те или иные физические свойства. Например, в работе [3] делается заключение о влиянии длины углеводородных радикалов на способность к переохлаждению отдельных представителей гомологического ряда *н*-спиртов: первый член ряда — метиловый спирт — переохлаждается с трудом. Дальнейшее удлинение боковых ответвлений у членов ряда (пропилового, бутилового и амилового спиртов) приводит к полной потере кристаллизационной способности. Падение способности к переохлаждению у последующих членов данного ряда спиртов объясняется тем, что энергия взаимодействия двух пяти-шестичленных углеводородных радикалов достигает значения энергии водородной связи между молекулами спирта и, следовательно, уменьшает возможность образования ассоциативных цепочек с водородной связью, определяющих строение спиртов данного ряда.

Принимая во внимание информацию об особенностях стеклообразования органических соединений [4], рассмотрим некоторые результаты экспериментальных исследований, представленные в табл. 5, с учетом данных о строении исходных компонентов.

1. Системы H_2O — HCOOH и H_2O — CH_3COOH

Общее для них — отсутствие стеклообразующей способности у самих кислот: и у муравьиной, и у уксусной. Различие же состоит в том, что водные растворы муравьиной кислоты стеклуются, а водные растворы уксусной кислоты такой способностью не обладают. В этом нет ничего удивительного, ибо известны структуры этих кислот. Так, в жидкой муравьиной кислоте [21] молекулы объединены в цепочечные ассоциаты. В роли радикала выступает протон, и поэтому отсутствие достаточной пространственной разветвленности полимерных цепочек способствует кристаллизации. Стеклообразующая способность водных растворов муравьиной кислоты может быть связана (по аналогии с выводами работы [4]) с усложнением пространственной разветвленности цепочек за счет присоединения молекул воды к одному из атомов кислорода молекулы кислоты (скорее всего, к тому, который связан двойной связью с атомом углерода). Эксперимент показывает, что количество молекул воды, необходимое для возникновения стеклообразующей способности у водных растворов муравьиной кислоты, находится в интервале от 0,6 до 1,9 на одну молекулу кислоты.

Как уже отмечалось, строение молекул твердой уксусной кислоты обусловлено длинными открытыми цепями [21]. При плавлении эти цепи преобразуются в циклические димеры [22], и следовательно, невозможно образование полимерных цепочек, способствующих усложнению системы и тем самым стеклообразованию. Что касается ее водных растворов, то их неспособность к стеклообразованию, по-видимому, может иметь аналогичную причину.

2. Системы C_2H_5OH — C_6H_6 и C_2H_5OH — C_7H_8

В обеих системах стеклообразующей способностью обладает только один из исходных компонентов — этиловый спирт. В первой системе стеклообразование не обнаружено. Область стеклообразования во второй системе очень велика. Причина резкого различия в способности к стеклообразованию двух систем, очевидно, заключается в структурах бензола и толуола [23]. В жидком бензоле бензольные кольца плоские и симметричные, объединены в группы, в которых они располагаются параллельно друг другу, причем группы с упорядоченным расположением молекул отделены одна от другой промежутками с произвольной ориентацией молекул. Усложнение строения толуола по сравнению со строением бензола за счет боковой CH_3-группы, возвышающейся над плоским бензольным кольцом, создает пространственную конфигурацию, затрудняющую кристаллизацию расплава при охлаждении, что, по-видимому, и обусловливает стеклообразующую способность растворов системы C_2H_5OH — C_7H_8. Однако усложнение строения толуола по сравнению с бензолом, оказывающее столь значительное влияние на стеклообразующую способность спиртовых растворов толуола, недостаточно для того, чтобы получить сам толуол в стеклообразном состоянии.

3. Системы CH_3OH — H_2O и C_2H_5OH — H_2O

Структуры метанола и этанола известны. Рентгенографические исследования показывают [24], что молекулы обоих спиртов образуют цепочечные ассоциаты. Различие состоит лишь в том, что структура этанола обладает большей пространственной разветвленностью за счет радикала CH_3. Система CH_3OH — H_2O — эвтектического типа. Состав

эвтектики (67 мол. % CH_3OH) находится в границах области стеклообразования (рис. 1б, кривая 1). Система C_2H_5OH — H_2O тоже эвтектическая [14], а состав эвтектики (82 мол. % C_2H_5OH) также приходится на область стеклообразования (рис. 1б, кривая 2).

Рассмотрим возможное строение стеклообразующих составов в границах областей стеклообразования систем CH_3OH — H_2O и C_2H_5OH — H_2O. И та, и другая системы при составе в 80 мол. % спирта стеклуются. Здесь на четыре молекулы спирта приходится одна молекула воды. Можно представить «структурную единицу», отвечающую данному составу, как цепочку из четырех молекул спирта и одной молекулы воды, встраивающейся в цепь как боковое ответвление через водородную связь с кислородом одной из четырех OH-групп молекул спирта. При этом цепь, образованная за счет водородных связей между молекулами спирта, не разрушается. Оба состава устойчивы к кристаллизации. Составы с содержанием спирта 75 мол. % в обеих системах также стеклуются, с тем только различием, что состав системы с метанолом по-прежнему устойчив к кристаллизации, в то время как аналогичный состав системы C_2H_5OH — H_2O при нагревании кристаллизуется. Из этого следует, что в системе с этанолом при соотношении компонентов 3 : 1, по-видимому, больший по сравнению с метилом радикал C_2H_5 и боковая водородная связь ослабляют действие водородной связи между молекулами спирта, и дальнейшее небольшое увеличение содержания воды приводит к кристаллизации.

Для водных растворов метанола ослабление водородной связи в основной цепи наступает лишь при составе 50 мол. % CH_3OH, о чем свидетельствует изменение характера перехода стекло—раствор в ходе нагревания, т. е. кристаллизация раствора. В силу полимерной природы стеклообразного состояния с большой долей уверенности можно предположить, что в этой области концентраций водородная связь между молекулами спирта не нарушается. Только начиная с состава, при котором соотношение между компонентами достигает величины 1 : 1, энергии связей в боковых цепях и основной, по-видимому, становятся соизмеримыми, и дальнейшее увеличение содержания воды приводит к разрыву связи в основной цепи. Аналогичные выводы были сделаны Тарасовым [4] при изучении сжимаемости двухкомпонентных жидких систем, в частности при изучении сжимаемости и вязкости нормальных первичных спиртов при добавлении к ним воды.

Обсуждению свойств водных растворов одноатомных спиртов посвящено много работ [25]. Было установлено, что концентрационные зависимости некоторых свойств растворов одноатомных спиртов позволяют выделить в системах спирт — вода по крайней мере три области с различной структурой: структурой воды, структурой смешанной вода—спирт и структурой спирта.

Максимумы на изотермах вязкости в водных растворах обеих систем позволяют предположить, что в системе CH_3OH — H_2O структура воды сохраняется до 27 мол. % CH_3OH, а в системе C_2H_5OH — H_2O —

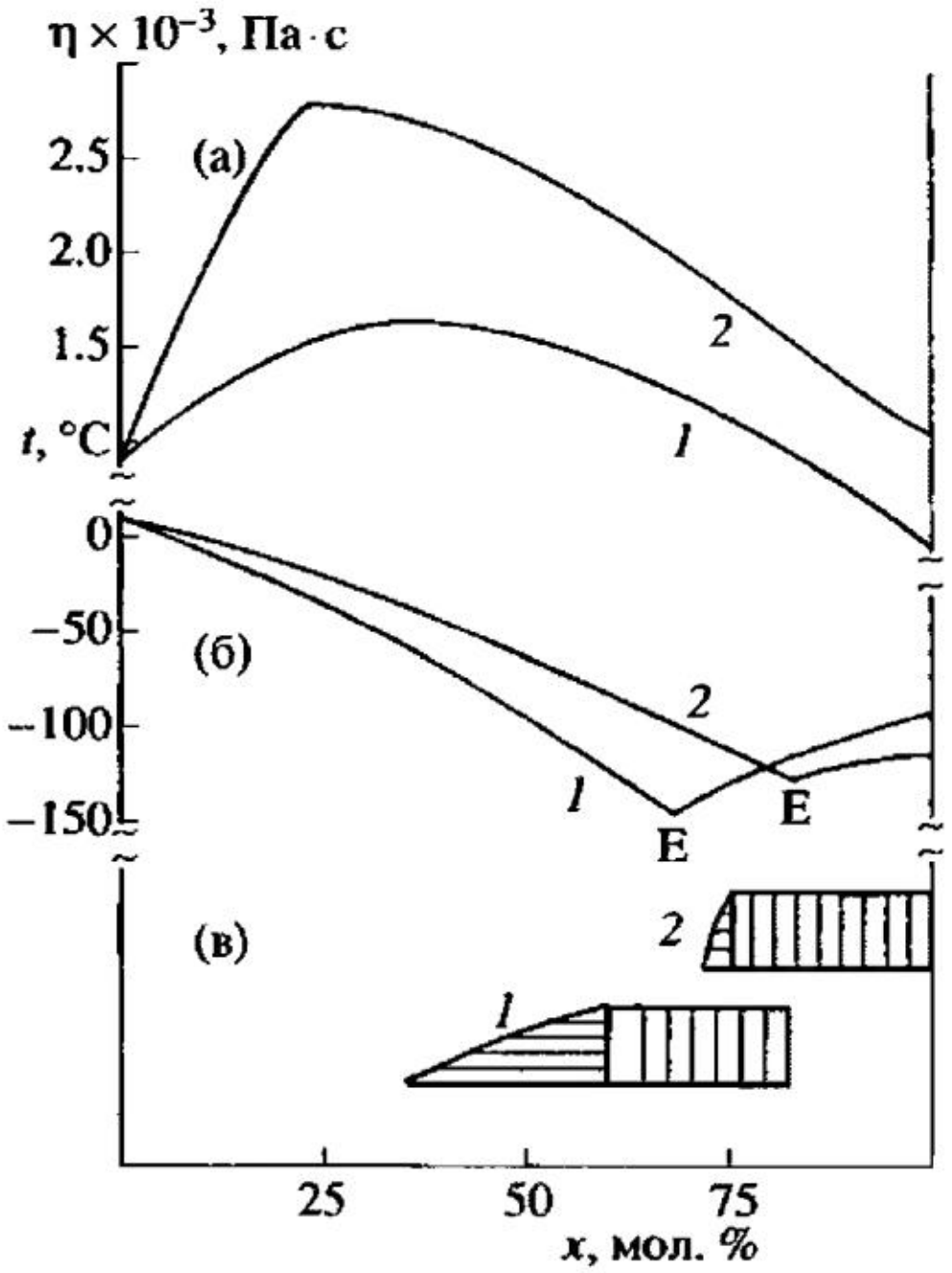


Рис. 1. Концентрационные зависимости вязкости (а), кривые ликвидуса (б) и области стеклообразования (в) в системах H_2O — CH_3OH (1) и H_2O — C_2H_5OH (2)

Примечание. Область стеклообразования состоит из двух участков: заштрихованный горизонтальными линиями соответствует стеклообразующим составам, которые при нагревании проходят путь стекло — раствор через кристаллизацию, а заштрихованный вертикальными линиями — составам, проходящим этот путь без кристаллизации

24 мол. % C_2H_5OH (рис. 1а). Принимая во внимание полимерную природу стеклообразного состояния и учитывая все выше изложенное, можно условно разделить концентрационную шкалу рассматриваемых систем на несколько областей, в которых преобладают те или иные структурные фрагменты, определяющие строение растворов. В системе CH_3OH — H_2O таких областей четыре:

1) область, строение растворов в которой определяется трехмерной структурой воды (от 0 до 27 мол. % CH_3OH);
2) область составов, в которой о строении растворов с достаточной долей уверенности, можно утверждать лишь, что они вряд ли обладают полимерной природой (от 27 до 35 мол. % CH_3OH);
3) область стеклообразования, строение растворов в ней, по-видимому, характеризуется полимерной природой (от 35 до 82 мол. % CH_3OH);
4) область составов, в строении которых, по-видимому, преобладают цепочки из молекул метанола с небольшими добавками воды в виде боковых ответвлений, принципиально не влияющих на структуру метанола (от 82 до 100 мол. % CH_3OH).

В системе C_2H_5OH — H_2O таких областей, по нашему мнению, три:

1) область составов, строение которых определяется трехмерной сеткой водородных связей структуры воды (от 0 до 24 мол. % C_2H_5OH);
2) область, где о строении растворов можно лишь сделать вывод, что она не характеризуется полимерной природой (от 24 до 73 мол. % C_2H_5OH);
3) область стеклообразования, строение составов которой определяется, главным образом, структурой этанола (от 73 до 100 мол. % C_2H_5OH), т. е. полимерным строением.

Аналогичным образом, по-видимому, возможно выделить концентрационные зоны растворов и в других азеотропных и неазеотропных водно-органических системах, в которых имеет место стеклообразование.

Таким образом, исследование стеклообразующей способности органических водных и неводных азеотропных систем показало, что в отличие от неорганических водных азеотропных систем в органических системах явления азеотропии и стеклообразования не всегда

совпадают по составу и, более того, оба явления не всегда присутствуют в одной и той же системе одновременно. Однозначно установлено, что гетероазеотропы не стеклуются, так как при низких температурах представляют собой систему из двух или более несмешивающихся жидкостей. Кроме того, изучение стеклообразования в водно-органических системах в сочетании с информацией о свойствах, характере взаимодействия компонентов в системе и структуре исходных компонентов позволяют выделить концентрационные области с предполагаемым строением растворов.

Литература

1. *Кириленко И. А., Суховерхов В. Ф., Иванов А. А.* // Докл. АН СССР. 1992. Т. 325. № 5. С. 987.
2. *Кириленко И. А.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 2. С. 417.
3. *Кобеко П. П.* Строение стекла. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
4. *Тарасов В.* Новые вопросы физики стекла. М.: Госстройиздат, 1959.
5. *Ксинзенко В. И., Стасиневич Д. С.* Химия и технология брома и иода и их соединений. М.: Химия, 1979.
6. *Тредвел Ф.* Курс аналитической химии. М.; Л.: ОНТИ, 1931.
7. *Зиновьев А. А., Бабаева В. И.* // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 11. № 9. С. 2189.
8. *Angell C. A.; Sare E. J.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52 № 3. P. 1058.
9. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 11. С. 1920.
10. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
11. *Rawson H.* Proceedings 4 International Congrees on Glass. Paris: Inprimerie. Chaix. Paris, 1956.
12. *Turnbull D., Cohen M.* Modern Aspects of the Vitreous State. L., 1960. V. 1. P. 38.
13. *Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б.* Справочник. Азеотропные смеси. Л.: Химия, 1971.
14. Справочник химика. М.; Л., 1964. Т. 3.
15. *Stronka R.* // Roczn. Chem. 1939. V. 19. S. 201.
16. *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Химия, 1971.
17. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
18. *Ewell R. H., Harrison J. M., Berg L. H.* // Ind. Egn. Chem. 1944. V. 36. P. 871.
19. *Тамман Г.* Стеклообразное состояние. М.; Л.: ОНТИ, 1935.
20. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1220.

21. *Geisenfeildren H.* // Ber. Bunsenges fur Phys. Chem. 1963. B. 67. № 5. S. 480.
22. *Гулиц Н. И., Луцкий Ф. Е., Радченко И. В.* // Журн. структурн. химии. 1965. Т. 6. № 1. С. 28.
23. *Simons L.* // Snc. Scien. Fennica Comm. Phys-Math. X. 1939.
24. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей. М.:Высшая школа, 1971.
25. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных прорцессов в растворах. Л.: Химия, 1973.

Глава 8

Структурный аспект явления стеклообразования

Современные представления о строении стекла базируются на фундаментальных положениях неорганической и физической химии, кристаллохимии, химии и физики твердого состояния и, кроме того, учитывают гипотезы о строении стекла, основанные на эмпирических зависимостях свойств стеклообразующих веществ от их состава и строения.

Все гипотезы, пытающиеся объяснить природу явления стеклообразования, можно разделить на две основные группы: первая группа объединяет гипотезы, отдающие предпочтение структурному подходу, рассмотрению пространственного расположения атомов, входящих в состав вещества, а также анализу природы межатомных связей и их прочности. Вторая группа гипотез рассматривает процессы перехода жидкости в твердое состояние при температурах ниже температуры плавления.

В настоящее время отсутствие прямых методов исследования строения аморфных веществ, а также способов плоскостного изображения объемно неупорядоченных структур пока не позволяют создать завершенную теорию строения стекла.

Различные структурные гипотезы подробно изложены в монографии Роусона 1970 г. [1], однако, к сожалению, на сегодняшний день, существенных дополнений к ним не появилось. В связи с этим нельзя не согласится с мнением А. И. Болутенко [2], который отмечает, что: «в последние годы работ, в которых делались бы попытки построения моделей строения стекла, почти не публикуется. До сих пор понятие „стекло“ является не установившимся, к этому вопросу периодически приходится возвращаться. Если ранее делались попытки построения общей теории стекла, то в настоящее время твердо признано, что структуры стекла вообще не существует, каждое стекло имеет свое

строение, отличающееся типом связи, характером структуры, микрогетерогенностью, ближним порядком и другими структурными особенностями. Признание предположения о невозможности построения общей теории стекла как раз и привело к отсутствию работ в этой области. Положение о том, что каждое стекло имеет свое строение, не вызывает сомнения. Однако должны существовать общие принципы построения стеклообразных некристаллических структур, которые являются общими для всех стекол».

Вопрос о структурных причинах и особенностях химических связей, вызывающих у некоторых элементов и многих соединений и сплавов ярко выраженную склонность к стеклообразованию — вопрос принципиальный.

Долгое время господствующей структурной гипотезой была гипотеза беспорядочной сетки Захариазена (она была создана на основе изучения стеклообразующих оксидов) [3]. Согласно этой гипотезе в основе строения стекла лежит трехмерная неупорядоченная сетка полиэдров, для образования которой необходимо, чтобы «во-первых — в веществе содержался большой процент катионов, окруженных кислородными тетраэдрами или треугольниками, во-вторых — эти тетраэдры и треугольники должны иметь друг с другом только общие вершины, но не ребра или грани, в третьих — некоторые атомы кислорода связаны только с двумя такими катионами и не образуют связей с любыми другими катионами». Естественно, что такие жесткие условия резко сужают круг стеклообразующих веществ, строение которых укладывается в рамки этих ограничений. Сам Захариазен тоже считал, что эта теория имеет ограниченную область применения. Несмотря на многочисленную критику этой гипотезы, ей принадлежит пальма первенства введения принципов и концепций кристаллохимии в исследование строения неорганических стекол.

Интересная полемика по вопросу об образовании непрерывной бесконечной трехмерной сетки развернулась между Захариазеном и Хэггом [4]. Хегг полагал, что гипотеза Захариазена «только приспосабливается к случаям, где кислородные полиэдры могут образовывать трехмерную сетку. Насколько известно, кристаллическая решетка большой группы силикатов содержит одномерные цепи или двухмерные слои кислородных тетраэдров, и потому трудно понять, как атомное устройство, соответствующее стеклам, в этих случаях может быть объяснено трехмерным строением». Таким образом, по мнению Хэгга,

причиной стеклообразования равновероятно можно считать образование в стеклообразующем расплаве длинных цепей или слоев, например тетраэдров SiO_4. Еще один вывод, сделанный в этой работе, касается систем с водородными связями. «Зная строение жидких спиртов ряда $C_2H_{2n+1}OH$ можно сформулировать причины явления стеклования: по-видимому, это образование за счет водородных связей бесконечно длинных цепей или слоев, между которыми водородная связь отсутствует».

Ван-Везер [5], анализируя обширный экспериментальный материал по стеклообразующим фосфатам, пришел к следующему заключению: «Хэгг высказал мнение, что стекла построены из больших несимметричных групп цепной или слоистой структуры, в такой же степени вероятных, как и пространственный трехмерный каркас. Количественная теория структуры стекла, математически разработанная для фосфатов и сопоставимая с большим экспериментальным материалом, показывает, что взгляды Хэгга на структуру стекла достаточно хорошо согласуются в широком диапазоне составов, в то время как теория Захариазена является частным случаем, применимым в фосфатных системах только для стекловидной P_2O_5». Здесь следует заметить, что и с P_2O_5 все не так однозначно, т. к. структура О-формы представляет трехмерную сетку, составленную из тетраэдров PO_4, соединенных в кольца, в то время как в структуре Т-формы существуют слои, образованные кольцами из шести тетраэдров PO_4 [8].

Рихтер [7] на основании исследования стеклообразующей способности оксидов $B_2O_3SiO_2$ пришел к выводу, что появления стекловидно-аморфных модификаций наряду с кристаллическими с наибольшей вероятностью следует ожидать у таких соединений, которые в кристаллическом состоянии (по крайней мере, в одной модификации) имеют цепочечные или слоистые структуры. Он объяснял это тем обстоятельством, что между цепями и слоями существуют слабые связи, которые не всегда достаточно эффективны, а потому легко рвутся, что и приводит к возникновению аморфного состояния.

Тарасов, изучавший теплоемкости неорганических и органических стекол при низких температурах, на основании большого экспериментального материала в работе «Стекло как полимер» [9] сделал следующие заключение: «Говоря о полимерном строении каркасов, мы говорим и о трехмерных и линейных неорганических полимерах. Сходство между точкой зрения Захариазена и Хэгга состоит в том, что

как та, так и другая являются по существу отражением полимерной концепции строения стекла. Различие в том, что по Захариазену в основе стеклообразного каркаса всегда лежат трехмерные сетки, тогда как по Хэггу большой удельный вес приходится на долю стекловидных структур, обладающих линейной полимеризацией (цепи, слои)». Тарасов установил, что «на кривой функции теплоемкости существуют весьма радикальные различия в спектре распределения собственных частот колебаний в стеклообразующем каркасе для цепочечного строения и строения в виде трехмерного каркаса». Слоистые и цепочечные стекла представляют вторую важную «генетическую ветвь» стекловидных каркасов. Первую ветвь по традиции составляют стекла с трехмерными каркасами — полимерами типа $SiO_2 \cdot GeO_2$. Механические и термические свойства цепочечных и слоистых стекол сильно отличаются от стекол, обладающих трехмерным строением. Они менее хрупки. Их коэффициенты расширения повышены по сравнению с трехмерными. Упругость и скорость распространения ультразвука в них понижены, а поглощение ультразвука и ширина полосы механического резонанса больше.

Наши многолетние исследования явления стеклообразования в водно-электролитных системах привели и нас к выводу о том, что в основе строения стеклообразующих составов исследуемых нами систем лежат молекулярно-цепочечные комплексы, соединенные в полимерные цепи посредством водородных связей. Примерами таких систем, в которых молекулярно-цепочечным строением обладают стеклообразующие составы, например, являются системы: $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, HIO_3 — H_2O. В этих системах не только установлена полимерная природа, но и проведен расчет длины полимерной цепи, количество звеньев ее составляющих и размер элементарного звена (подробности изложены в соответствующих главах, представленных выше).

Следовательно, природа явления стеклообразования в водно-электролитных системах, также как и в системах, включающих в себя «классические стекла» (фосфаты, силикаты и другие) и органические стеклообразующие системы, — одна и та же — полимерная.

Принимая во внимание предположение Рихтера [7] о том, что появления стекловидно-аморфных модификаций с наибольшей вероятностью следует ожидать у таких соединений, которые в кристаллическом состоянии (по крайней мере, в одной модификации) имеют цепочечные или слоистые структуры, представляется интересным

рассмотреть полученный нами некоторый экспериментальный материал с позиций структурного аспекта стеклообразования. Для этого воспользуемся основами кристаллохимии.

Кристаллохимия внесла в химию точные знания межатомных расстояний. Этот признак был положен Г. Б. Бокием[10] в основу классификации структурных типов кристаллических веществ. Согласно этому признаку все структурные типы делятся на 5 категорий: координационные, островные, цепочечные, слоистые и каркасные.

При изучении стеклообразования в системах кислота — вода [11] были установлены границы областей стеклообразования, и в ряде систем, на основании результатов рентгенодифракционного анализа, проведен расчет длины полимерной цепи, количество и размер звеньев ее составляющих. Было обнаружено, что протяженность границ областей стеклообразования больше в тех системах, в которых безводные кислоты сами стеклуются. Такими кислотами являются серная и фосфорная, принадлежащие системам SO_3 — H_2O и P_2O_5 — H_2O. И H_2SO_4, и H_3PO_4 в кристаллическом состоянии обладают слоистой структурой [8], а SO_3 и P_2O_5 в кристаллическом состоянии имеют цепочечное строение. Нельзя не заметить, что в этих оксидах и сера, и фосфор являются представителями ряда классических стеклообразующих элементов, коих всего 6 (B, As, P, S, Se, Te) [6]. И хотя эти стеклообразующие элементы обладают разной стеклообразующей способностью, именно они наиболее часто упоминаются во многих монографиях по стеклу как стекловидные или аморфные стеклообразующие элементы.

В этой связи интересно, по аналогии с S и P, рассмотреть способность к стеклообразованию в рядах, возглавляемых другими представителями стеклообразующих элементов этого ряда [6], по следующей схеме: простое вещество (элемент), его оксид, кислота, кристаллогидрат кислоты, если таковой образуется в системе кислота — вода. Таким образом, в этих рядах могут быть представлены различные классы неорганических соединений, которые будут рассмотрены с единых позиций взаимосвязи между строением соединений и их стеклообразующей способностью.

Цель настоящего исследования — проследить взаимосвязь между стеклообразующей способностью соединения и типом его кристаллической структуры (имеется в виду классификация структурных типов по Бокию [10]) в рассматриваемых рядах. Такой подход был применен

впервые. В работе [18] результаты этого исследования представлены подробно.

Будут рассмотрены шесть рядов, построенных по одному принципу. Первыми членами рядов являются простые вещества, образуемые элементами B, P, As, S, Se, Te, вторыми — оксиды в высшей степени окисления первого члена ряда, а также оксиды любой степени окисления, если есть информация об их стеклообразующей способности и строении, третьими — кислоты, получаемые при взаимодействии оксидов высшей степени окисления с водой и четвертыми — кристаллогидраты разной степени водности, если такие образуются в системе кислота — вода, строение которых известно.

Полученные результаты представлены в табл. 1, которая включает данные о способности элементов и их соединений к стеклообразованию и об их кристаллической структуре.

Члены первого ряда, возглавляемого бором B, B_2O_3, HBO_2, H_3BO_3, все без исключения стеклуются. При этом только в случае бора требуются специальные условия (метод разливания расплава на охлаждаемой металлической пластине) для получения его в стеклообразном (стекловидном) состоянии [6], а остальные члены ряда в стеклообразное состояние переходят легко. Кристаллическая структура всех членов данного ряда определяется их слоистым или цепочечным строением. По данным [6], B_2O_3 (единственный устойчивый оксид бора) имеет слоистое строение не только в кристаллическом, но и в стеклообразном состоянии. Между слоями и цепями действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы.

Второй ряд включает соединения фосфора. Фосфор получают в стеклообразном состоянии при быстром охлаждении капель расплава методами spray-cooling [6]. О том, что P_2O_5 и ортофосфорная кислота легко стеклуются, известно давно [5]. О стеклообразующей способности кристаллогидрата полугидрата ортофосфорной кислоты $H_2PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ стало известно в результате изучения границ области стеклообразования в системе H_3PO_4 — H_2O [11]. В кристаллическом состоянии все члены ряда обладают слоистой структурой. Согласно [6, 8], в стеклообразном состоянии P_2O_5 также обладает слоистой структурой.

Третий ряд состоит из соединений мышьяка. В технике стеклообразный (или аморфный) мышьяк получают сублимацией при низком парциальном давлении H_2 [6]. В кристаллическом состоянии элементарный мышьяк обладает слоистым строением. Высший оксид мышьяка

As_2O_5 считается [12] стеклообразующим оксидом, хотя, по данным [1], нет твердой уверенности в том, что As_2O_5 не диссоциирует при плавлении с образованием As_2O_3. Кстати, последний легко получается в стеклообразном состоянии. Следует отметить, что согласно [8], в кристаллическом состоянии структуру As_2O_5 определяет трехмерный каркас, а структура As_2O_3 — слоистая. В стеклообразном состоянии As_2O_3 также имеет слоистое строение [6]. Мышьяковая кислота в свободном состоянии не получена, доказано ее существование только в водных растворах [13]. В силу особенности этой кислоты в настоящий момент невозможно говорить ни о ее строении, ни о ее стеклообразующей способности.

Сера, возглавляющая следующий ряд, переходит в стеклообразное состояние легко. И в кристаллическом, и в стеклообразном состоянии сера обладает цепочечным строением [6, 8]. Второй член ряда — SO_3 — получен в стеклообразном состоянии [14], однако о трудности его получения в работе не говорится. Структура SO_3 сложная. Известны три полиморфные модификации. Наиболее устойчивая модификация состоит из цепей, основу которых составляют тетраэдры SO_4. В [15] установлены границы области стеклообразования в системе H_2SO_4 — H_2O. Они простираются от 30 до 100 мол. % H_2SO_4. Согласно диаграмме растворимости, в этой системе образуется несколько кристаллогидратов, структуры которых, в том числе и тех, что по составу принадлежат области стеклообразования, известны. Так, H_2SO_4 и $H_2SO_4 \cdot H_2O$ в кристаллическом состоянии обладают слоистой структурой, а между слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи [8]. В основе кристаллической структуры кристаллогидрата состава $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, который находится на границе области стеклообразования, лежит трехмерный каркас. Такой же структурой (трехмерный каркас) обладает и кристаллогидрат состава $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, который находится за пределами границ области стеклообразования [8].

Пятый ряд — ряд селена. Получить селен в стеклообразном состоянии очень легко. Исследование структуры стеклообразного селена методом дифракции рентгеновских лучей показало, что стекло, как и кристалл, характеризуется цепочечным строением [1]. О стеклообразующей способности SeO_3 известно из работы [14]. В кристаллическом состоянии оксид селена имеет цепочечную структуру. В [16] обнаружена обширная область стеклообразования в системе H_2SeO_4 — H_2O. Согласно диаграмме растворимости этой системы, в эту область

Таблица 1. Стеклообразующая способность и структурный тип соединения

Элемент	Оксид	Кислота	Кристаллогидрат кислоты
B – стекло (слои) [6]	B_2O_3 – стекло (слои) [6]	HBO_2 – стекло (слои) [8]	H_3BO_3 – стекло (слои) [8]
P – стекло (слои) [8]	P_2O_5 – стекло (слои) [6]	H_3PO_4 – стекло (слои) [8]	$H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ – стекло (слои) [16]
As – стекло (слои) [8]	As_2O_5 – стекло (3-мерный каркас) [8] As_2O_3 – стекло (слои) [8]		
S – стекло (цепи) [8]	SO_3 – стекло (цепи) [8]	H_2SO_4 – стекло (слои) [8]	$H_2SO_4 \cdot H_2O$ – стекло (слои) [8] $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ – стекло (3-мерный каркас) [8] $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ – кристалл (3-мерный каркас) [8]
Se – стекло (цепи) [8]	SeO_3 – стекло (цепи) [8]	H_2SeO_4 – стекло (слои) [17]	
Te – стекло (цепи) [8]	TeO_3 – кристалл (3-мерный каркас) [8] TeO_2 – стекло (слои) [8]	H_2TeO_4 – стекло (слои) [8]	

входит моногидрат селеновой кислоты, который в кристаллическом состоянии обладает слоистой структурой. Область стеклообразования на диаграмме прилегает к точке состава селеновой кислоты почти вплотную, однако последняя в нее не входит, так как H_2SeO_4 при нагревании разлагается [13]. Это обстоятельство не позволяет проверить ее стеклообразующую способность.

Последний из рассматриваемых рядов — ряд соединений теллура. По сравнению с серой и селеном теллур в стеклообразном состоянии получить трудно [6]. Аморфные слои теллура получают конденсацией паров теллура на подложки, охлаждаемые до 77°К. В кристаллическом состоянии теллур обладает цепочечным строением. Второй член ряда TeO_3 не склонен к стеклообразованию. Кристаллическая структура триоксида теллура основана на трехмерном каркасе. Исходя из того, что TeO_2 — хороший стеклообразователь, он включен в таблицу. В кристаллическом состоянии TeO_2 имеет слоистую структуру [8]. Аллотеллуровая кислота H_2TeO_4, так же как и серная, в расплавленном состоянии обладает высокой вязкостью. Она образуется при нагревании ортотеллуровой кислоты H_2TeO_6 в запаянной трубке и представляет собой бесцветную клейкую сиропообразную массу [13]. По сути дела это — явный признак стеклообразующей способности соединения.

Анализируя данные таблицы, можно сделать следующие выводы.

1. Из 24 рассматриваемых соединений, принадлежащих разным классам неорганических соединений, 22 соединения — стеклообразующие.
2. 20 стеклообразующих соединений в кристаллическом состоянии обладают цепочечным или слоистым строением; два стеклообразующих соединения As_2O_5 и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (стеклообразующая способность первого не бесспорна, а второе соединение находится на границе области стеклообразования на диаграмме растворимости) в кристаллическом состоянии имеют структуру, состоящую из трехмерных каркасов.
3. Соединения $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и TeO_3 стеклообразующей способностью не обладают. В основе их кристаллических структур лежит трехмерный каркас.

Таким образом, в рамках рассмотренного материала (за исключением тех соединений, которые плавятся с разложением), значительное число соединений ≈ 91 % (независимо от их принадлежности к тому

или иному классу неорганических веществ), склонных к стеклообразованию, имеет в кристаллическом состоянии структуры, построенные из цепей или слоев.

Учитывая, что в стекле сохраняются основные фрагменты структуры кристаллических фаз [19–20], а также принимая во внимание тот факт, что приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что некоторые соединения имеют одно и то же строение и в кристаллическом, и в стеклообразном состоянии, можно предположить, что вывод, сделанный в этой работе, можно применить и к другим системам, выходящим за рамки рассмотренных в таблице примеров. Здесь следует добавить, что как уже отмечалось выше, наши многолетние исследования явления стеклообразования в водно-электролитных системах (главы 3–8) привели и нас к выводу о том, что в основе строения стеклообразующих составов исследуемых нами систем лежат молекулярно-цепочечные комплексы, соединенные в полимерные цепи посредством водородных связей.

И в заключение хочется отметить, что в первые годы наших исследований стеклообразования в водно-электролитных системах часто приходилось сталкиваться с высказыванием о том, что водно-электролитные стекла не являются типичными стеклами — это скорее экзотика. Однако результаты нашего исследования, представленные в таблице, наглядно свидетельствуют о том, что в исследованных рядах наравне с «классическими стеклами» (например, B_2O_3, P_2O_5) полноправно присутствуют и «экзотические»: $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, объединенные с «классическими» единством строения и полимерной природой и отличающиеся по сравнению с ними лишь более низкими температурами стеклования, вследствие наличия в их строении более слабых водородных связей, определяющих их строение.

Литература

1. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
2. *Болутенко А. И.* Научные гипотезы. Физика стекла. Гип. 7, 2012.
3. *Zachariasen W. H.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3841.
4. *Hagg G. I.* // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. № 3. P. 42.
5. *Ван-Везер.* Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. литер., 1962.
6. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.

7. *Richter H., Preiting G., Herre F.* // Naturwissenschaft. 1953. Bd. 40. № 18. S. 482.
8. *Уэллс Ф.* Структурная неорганическая химия.: Изд. Мир, 1988. Т. 1–3.
9. *Тарасов В. В.* Стеклообразное состояние. Л., 1959.
10. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
11. *Иванов А. А., Кириленко И. А., Кузнецов В. В., Кравчук К. Г., Тростин В. Н.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 4. С. 919.
12. *Zarzycki J.* Glasses and vitreous state. Cambridge University Press, 1991.
13. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972.
14. *Winter A. J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1957. V. 40. № 1. P. 54.
15. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 11. С. 1920.
16. *Wilard G.* // Ann. Chim. 1957. V. 2. № 2. P. 270.
17. *Lundrem J.-O., Taesler I.* // Acta Crystallogr. 1979. V. B35. № 10. P. 2384.
18. *Кириленко И. А., Иванов А. А.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 8. С. 1337.
19. *Белов Н. В.* Стеклообразное состояние. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
20. *Dickens B., Prince E., Schroder L. W., Jordan T. H.* // Acta Crystallogr. 1974. B. 30. № 6. P. 1470.

Заключение

Явление стеклообразования широко распространено в системах с водородными связями. Это касается как органических соединений и их водных и неводных растворов, так и неорганических соединений, в частности растворов водно-электролитных систем.

Несмотря на столь широкое распространение этого явления в системах с водородными связями до сих пор выделения этих стекол в единый класс не было сделано.

Систематические исследования явления стеклообразования в системах с водородными связями, главным образом, касались органических веществ (Тамман, Кобека, Тарасов) при этом был сделан вывод о полимерной природе этого явления.

При исследовании водных растворов неорганических соединений также отмечалось наличие этого явления, но в основном как фактора, препятствующего исследованию некоторых свойств этих растворов. И только начиная с середины прошлого века появились работы, посвященные изучению собственно явления стеклообразования и в водных растворах неорганических соединений. Основная заслуга в этих исследованиях по праву принадлежит работам школы Энджелла. В этих работах разработана методика определения границ областей стеклообразования в бинарных водно-электролитных системах, исследованы значения температур стеклования T_g, установлена зависимость T_g от катион-анионного состава систем и изучены некоторые свойства стеклообразующих растворов. Специальных исследований, посвященных вопросам строения стеклообразующих растворов, не было проведено.

Вопрос о роли особенностей структуры и химических связей, вызывающих у некоторых простых веществ и сложных соединений ярко выраженную склонность к стеклообразованию, до сих пор не решен.

Различные структурные гипотезы изложены в монографии Роусона, но на сегодняшний день существенных дополнений к ним не наблюдается.

Настоящая монография помимо обширного экспериментального материала, посвященного исследованию явления стеклообразования,

главным образом в водно-электролитных системах и некоторых водных и безводных органических системах, содержит некую концепцию строения стеклообразующих образцов в стеклообразующих системах с водородными связями.

Эта работа является попыткой прогнозирования строения стеклообразующих соединений с помощью предлагаемой методики исследования вышеперечисленных объектов. Суть этой методики применительно к водно-электролитным системам заключается в построении схем возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования при переходе от известной структуры кристаллогидрата, входящего по составу в область стеклообразования, к предполагаемому строению стеклообразного образца. Обязательным условием для построения схемы является рассмотрение стекол и стеклообразующих растворов и расплавов водно-электролитных систем как неорганических полимеров. Именно возможность образования полимерной структуры является фактором, ограничивающим число возможных комбинаций при построении схем. Естественно, что схема — это лишь предположение, которое проверяется в ходе исследования свойств стеклообразующих составов рядом физико-химических методов. Так, например, выводы, сделанные нами относительно природы и строения стекол составов $Al_2(SO_4)_3 \cdot (10–12)H_2O$, на основании схемы возможных структурных перегруппировок, происходящих в границах области стеклообразования системы $Al_2(SO_4)_3$ — H_2O, были подтверждены методами ИК и КР-спектроскопии, электропроводности, термического анализа и дифракции рентгеновских лучей. На основании обработки экспериментальных данных, полученных в результате исследования стеклообразующих составов этой системы, для стекол состава $Al_2(SO_4)_2 \cdot (10–12)H_2O$ была не только установлена полимерная природа, но и проведен расчет длины полимерной цепи, количество звеньев ее составляющих и размер элементарного звена (следует отметить, что выводы, полученные методом рентгенодифракционного эксперимента, отработанного на растворах, спустя восемь лет были подтверждены немецкими исследователями, при изучении структуры монокристалла состава $Al_2(SO_4)_2 \cdot 10{,}5H_2O$ методом РСА).

Следовательно, природа явления стеклообразования в водно-электролитных системах, также как и в системах, включающих в себя «классические стекла» (фосфаты, силикаты и другие) и органических

стеклообразующих системах на основе водородных связей — одна и та же — полимерная.

Учитывая вышесказанное, появляется основание рассматривать стеклообразующие органические и неорганические соединения с водородными связями с единых позиций сходства химических связей, определяющих их строение, и полимерной природы этих соединений, которая была установлена для органических стеклообразующих соединений, а для неорганических стеклообразующих только предполагалась.

Поскольку стеклообразование в этих системах осуществляется по единому механизму — в результате формирования полимерных структур на основе водородных связей — и с учетом широкого распространения этого явления, представляется целесообразным рассматривать все эти стекла как класс стекол на основе водородных связей в ряду других классов стеклообразующих систем. До сих пор эти стекла в качестве единого класса стекол не рассматривались.

Отличие этого класса стекол от других классов, например оксидных, фосфатных, заключается в низких значениях температур стеклования (от ~ –150 до ~ +60 °С). Отсюда, естественно, становится понятным, что образцы стеклообразующих составов при обычных условиях (т. е. при комнатной температуре и атмосферном давлении) могут существовать в двух агрегатных состояниях: в жидком с разной степенью вязкости (стеклообразующие растворы и расплавы) и твердом (стекла).

Возможно, что класс стекол на основе водородных связей — один из самых многочисленных среди других классов стекол. Он объединяет стеклообразующие неорганические и органические системы. Невозможно даже перечислить всех представителей этого класса стекол, а потому ограничимся некоторыми из них: водные растворы различных классов неорганических соединений солей, кислот, оснований, кристаллогидраты солей, кислот, оснований, кислые соли, многочисленные органические кислоты, спирты, сахара, ароматические углеводороды и их водные и неводные растворы.