

Для цитирования:

Гречин О.В., Смирнов П.Р. О происхождении малоугловых максимумов на кривых интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов электролитов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 72-77.

For citation:

Grechin O.V., Smirnov P.R. On origin of small-angle maxima on x-ray scattering intensity curves of aqueous electrolyte solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 72-77.

УДК 544.353.21

О.В. Гречин, П.Р. Смирнов

Олег Вячеславович Гречин

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра неорганической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 10, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: grechin_o@mail.ru

Павел Ростиславович Смирнов (✉)

Объединённый Физико-Химический Центр Растворов (ОФХЦР), Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: prs@isuct.ru (✉)

О ПРОИСХОЖДЕНИИ МАЛОУГЛОВЫХ МАКСИМУМОВ НА КРИВЫХ ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

На примере экспериментальных кривых интенсивности рентгеновского рассеяния на водных растворах хлорида и иодида цезия, хлоридов алюминия, скандия и железа(III) в широкой области концентраций и насыщенных растворах хлоридов и бромидов некоторых лантаноидов исследуется динамика поведения малоугловых максимумов интенсивности. Приводятся гипотезы, объясняющие причины их происхождения. Делается вывод о том, что проявление таких максимумов обусловлено упорядоченным межмолекулярным распределением, зависящим как от физико-химической природы катионов и анионов, так и от концентрации раствора.

Ключевые слова: водные растворы электролитов, рентгенодифракционный анализ, кривые интенсивности, малоугловые максимумы, структура, межчастичное расстояние

O.V. Grechin, P.R. Smirnov

Oleg V. Grechin

Department of Inorganic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: grechin_o@mail.ru

Pavel R. Smirnov (✉)

United Physico-Chemical Center of Solutions, G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: prs@isuct.ru (✉)

ON ORIGIN OF SMALL-ANGLE MAXIMA ON X-RAY SCATTERING INTENSITY CURVES OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

At the X-ray diffraction analysis of high concentrated aqueous electrolyte solutions with multiply charged cations small angle maxima or pre-peaks are arising on scattering intensity curves (IC) (at about 1 Å). Their existence is connected with structural appearance so called “intermediate-range order”. Previously for explanation of this phenomenon some not completely correct hypotheses were suggested. On the example of raw X-ray diffraction data of some aqueous electrolyte solutions in wide concentration range collected by using MoKa-radiation the dynamic of small angle maxima shape change has been studied. It has been noted that pre-peaks absence on IC of cesium iodide and chloride solutions is not supporting the hypothesis about pure small angle contribution from “heavy” ions [1, 2]. In the case of Al³⁺, Sc³⁺, Fe³⁺ chloride solutions relative similarity of IC shapes has been noted for solutions with similar concentrations. The common tendency of pre-peaks position and intensity change has also been followed up. At the same time at comparing of saturated neodymium and ytterbium chloride and bromide solutions IC unexpected pre-peaks position relative shift for bromide solutions to the long range distance comparing with chloride solutions has also been noted. These observations do not find complete agreement with hypothesis on realization in the structure mainly inter cationic distances [3, 4] and on existence in solutions “liquid type quasi-close-packing for cations” [5, 6]. On the basis of mainly realistic explanation of the pre-peak appearance reason from [7] the authors of this paper propose their own version. Noted shift of pre-peak position with concentration decreasing has been made in accordance with consideration described earlier for lanthanide solutions [8, 9]. The conclusion about pre-peaks on IC arising nature is conditioned by ordered interionic distribution which depends not only on ionic nature but also on solution concentration. For high concentrated solutions with considerable solvent deficit the quasi-periodic inter complex distribution has been supposed. The composition of structure determined cationic complexes has also been discussed. The diluted aqueous electrolyte solutions structure is determined by simple cationic and anionic complexes equidistant distribution.

Key words: aqueous electrolyte solutions, X-ray diffraction analysis, intensity curves, small-angle maxima, structure, interparticular distancy

Совершенствование метода рентгеноструктурного анализа жидких растворов в направлении физически обоснованного модельного описания невозможно без детального анализа первичных данных. В случае растворов высоких концентраций, содержащих многозарядные катионы металлов, заслуживает внимание одна немаловажная

деталь, проявляемая в начальной области кривых интенсивности рассеяния рентгеновского излучения (до 1 Å⁻¹), а именно - малоугловые максимумы или предпики. Их наличие связывается со структурным проявлением так называемой среднеудаленной упорядоченности, по некоторым мнениям не превышающей 10 Å. В качестве первопричины

наблюдаемого явления выдвигались различные предположения. Более ранние объяснения усматривали равномерное распределение в растворе «тяжелых» ионов [1, 2]. Позже наличие предпиков предлагалось приписывать проявлению преимущественно межкатионных расстояний [3, 4]. Близкое же по сути современное трактование исходит из представления о «квазиплотной упаковке жидкостного типа для катионов» [5, 6]. В то же время наиболее реальной представляется гипотеза, не нашедшая дальнейшего развития у ее авторов, о том, что феномен малоугловых максимумов следует приписывать совокупности устойчивых межкатионных, ион-сольвентных и межсольвентных взаимодействий [7].

Представляемая работа является продолжением системного исследования проблематики малоугловых максимумов, начатой в нашей лаборатории для растворов лантаноидов [8, 9]. Целью работы являлось детальное выяснение природы данного феномена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворение хлористого алюминия в воде сопровождается высоким экзотермическим эффектом, и, как следствие, глубоким гидролизом с бурным выделением газообразного хлороводорода. По этой причине при приготовлении его насыщенного раствора из шестиводной соли квалификации «х.ч.» после достижения насыщения определялся водородный показатель среды, и, исходя из него, добавлялось расчетное количество соляной кислоты с целью сохранения стехиометрического состава растворенной соли. Менее гидролизумые насыщенные растворы хлоридов скандия и трехвалентного железа готовились растворением соответствующих шестигидратных солей квалификации «х.ч.» в слабых солянокислых растворах. Растворы хлорида и йодида цезия готовились на бидистиллированной воде. Растворы всех упомянутых солей меньших концентраций готовились последовательным разбавлением водой в соответствии с известными для них плотностно-концентрационными зависимостями [10-12].

Рентгенодифракционный эксперимент проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance (MoK_α -излучение, $\lambda = 0,071$ нм, циркониевый β -фильтр) в диапазоне углов 4° - 130° (2θ) с шагом $0,1^\circ$ по рентгенооптической схеме Брега – Брентано. Проблема отсекающего паразитного рассеяния при малых углах регистрации решалась посредством использования глубокой кюветы со свинцовыми краями, не контактирую-

щими с раствором, и устанавливаемой над кюветой свинцового ножа при съемке до 30° . Интенсивность рассеяния от образцов регистрировали позиционно-чувствительным детектором VANTEC-1 (Bruker). Отснятые не менее трех раз первичные экспериментальные кривые интенсивности (КИ) усреднялись и сглаживались в программе Origin 7,5 посредством FFT-фильтрации [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве «тяжелых» частиц, а именно многоэлектронных рассеивателей рентгеновского излучения, выступают практически все многозарядные катионы. В то же время ион цезия, как наиболее тяжелый в подгруппе щелочных металлов, также может быть рассмотрен в роли многоэлектронной частицы. Представленные на рис. 1, 2 КИ растворов хлорида и йодида цезия имеют характерные водоподобные формы, и на них не отмечается присутствия острых предпиков в начальной области. Собственно, такая картина характерна для растворов галогенидов всех щелочных катионов. Таким образом, отсутствие предпиков на КИ растворов цезия не поддерживает гипотезу о чистом малоугловом вкладе от многоэлектронных частиц. Наиболее вероятным фактором для этого является многоуровневое электронное строение рассеивающих частиц, обуславливающее их удерживающую (координирующую) способность по отношению к соседям, нежели их многоэлектронный состав.

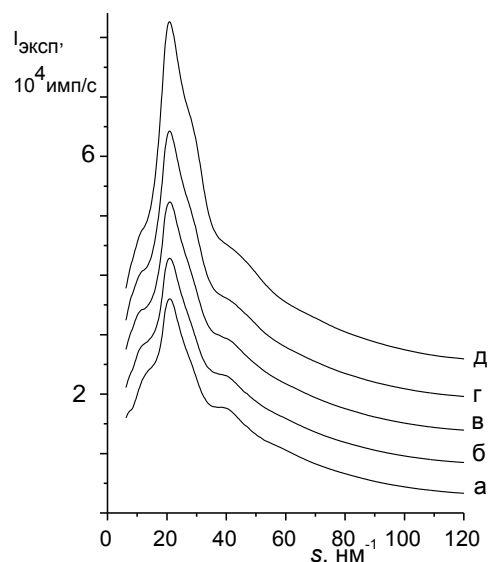


Рис. 1. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида цезия для мольных соотношений соль:вода: 1:5,2 (а), 1:10 (б), 1:20 (в), 1:40 (г), 1:80 (д). $s=4\pi\sin\theta/\lambda$

Fig. 1. Experimental X-ray scattering intensity curves of cesium chloride aqueous solutions at salt:-water molal ratio: 1:5.2 (a), 1:10 (b), 1:20 (v), 1:40 (r), 1:80 (d). $s=4\pi\sin\theta/\lambda$

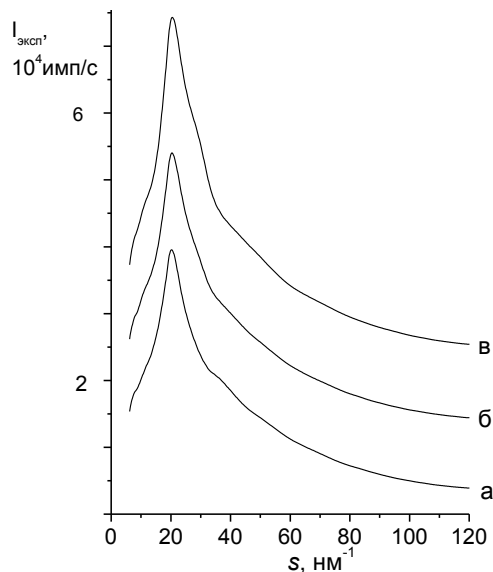


Рис. 2. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов йодида цезия мольных соотношений соль:вода: 1:18,7 (а), 1:40 (б), 1:80 (в)
 Fig. 2. Experimental X-ray scattering intensity curves of cesium iodide aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:18.7 (а), 1:40 (б), 1:80 (в)

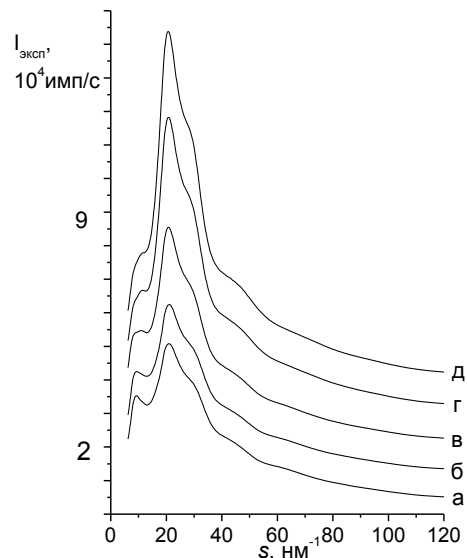


Рис. 4. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида скандия мольных соотношений соль:вода: 1:21 (а), 1:25 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)
 Fig. 4. Experimental X-ray scattering intensity curves of scandium chloride aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:21 (а), 1:25 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

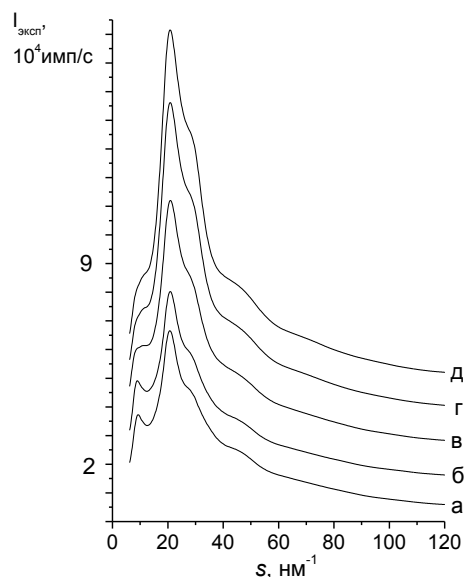


Рис. 3. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида алюминия мольных соотношений соль:вода: 1:15,6 (а), 1:20 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)
 Fig. 3. Experimental X-ray scattering intensity curves of aluminum chloride aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:15.6 (а), 1:20 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

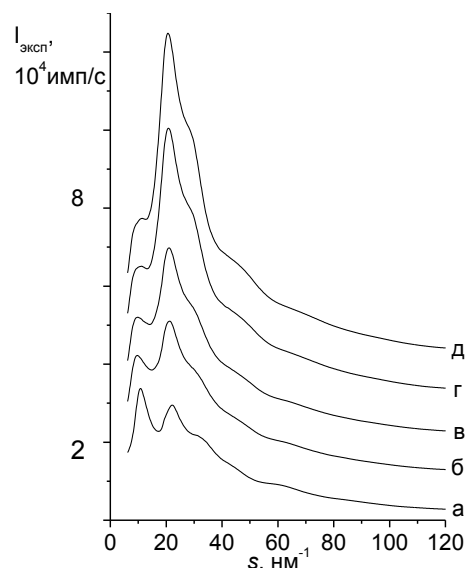


Рис. 5. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния водных растворов хлорида железа (III) мольных соотношений соль:вода: 1:9,1 (а), 1:25 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)
 Fig. 5. Experimental X-ray scattering intensity curves of ferrum (III) chloride aqueous solutions at salt-water molal ratio: 1:9.1 (а), 1:25 (б), 1:40 (в), 1:80 (г), 1:120 (д)

В случае исследованных хлоридных растворов трехвалентных катионов (Al^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+}) отмечается относительное подобие форм КИ для растворов близких концентраций (рис. 3-5). Кроме того, отслеживается общая тенденция изменения положения и интенсивности предпиков, отмечаемая нами ранее для хлоридных растворов лан-

таноидов [8]. В частности интенсивность предпиков снижается с понижением концентрации и одновременным вырождением их формы в случае растворов, содержащих более лёгкие катионы Al^{3+} и Sc^{3+} , до слабого плеча слева от закономерно растущего основного максимума. Для области высоких концентраций наблюдается лёгкое смещение

положения предпиков в сторону малых углов, но с ростом разбавления отмечается обратное смещение (наиболее четко это проявляется для растворов хлорида железа).

Возможная причина такого смещения обсуждалась ранее для растворов лантаноидов [8, 9]. Наблюдаемые особенности связывались с изменением состава в ближнем окружении ионов, происходящем при концентрационном переходе от состояний с сильным дефицитом растворителя к полногидратным структурам.

Исходя из достаточно острой формы предпиков на КИ высококонцентрированных растворов, можно предполагать наличие некоторого псевдопериодического распределения. При структурном рассмотрении таких растворов в качестве отправной точки, определяющей их псевдопериодичность, рассматривается катионный комплекс, содержащий в своем составе, помимо растворителя, вынужденно ассоциированные противоионы. В условиях дефицита растворителя состав комплекса совпадает со стехиометрической единицей, определяемой мольным соотношением соль-вода. Для обсуждаемых 1-3 электролитов условные границы комплекса определяются между второй и третьей координационными оболочками. Привлечение спектроскопических данных в каждом конкретном случае позволяет судить о типах ионных пар, имеющих место в растворах. При этом малоугловой максимум формируется в результате вкладов от расстояния, складывающегося между соседними комплексами. Более конкретно эти расстояния определяются двумя типами взаимодействий, а именно взаимодействиями между катионами, как центрами комплексов, и между анионами, расположенными в соседствующих комплексах. В то же время псевдопериодичность не подразумевает строгого распределения анионов вокруг катиона в узлах повторяющейся (предположительно кубической) решетки, а предполагает некоторое диффузное размытие этих узлов, что, по сути, определяет близкие, но все же различающиеся междокомплексные межанионные расстояния.

При незначительном, но при этом недостаточном для образования полногидратных оболочек ионов разбавлении, происходит некоторое «разбухание» катионных комплексов, и, следовательно, увеличение междокомплексных расстояний. Этим и объясняется смещение положения предпиков в сторону меньших значений s на КИ. При переходе системами границ полной сольватации КИ растворов мольных соотношений 1:40 приобретают характерный водоподобный вид. При этом

происходит перераспределение вкладов в предпики. Наряду с остаточными проявлениями междокомплексных расстояний, проявляются расстояния между ионами, разделенными их полными гидратными оболочками. При дальнейшем разбавлении псевдопериодичность, размываемая вкладами от собственной структуры воды, уже не проявляется, и формирование предпиков определяется совокупностью ближних межанионных взаимодействий, как катион-анионных, так и анион-анионных типов.

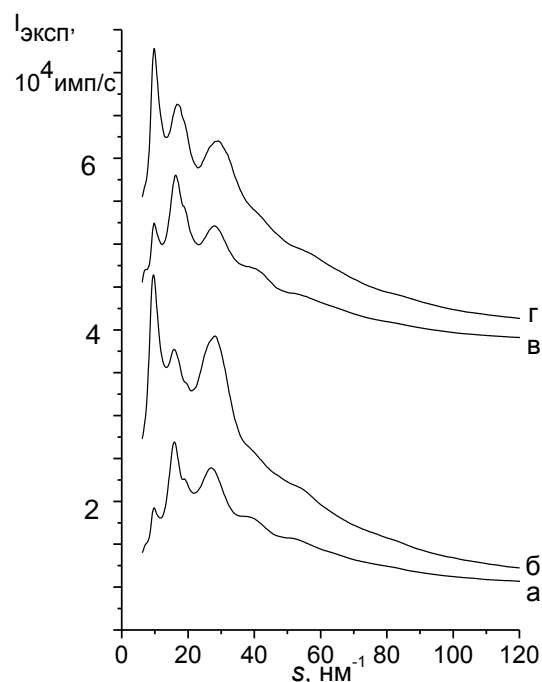


Рис. 6. Экспериментальные кривые интенсивности рентгеновского рассеяния насыщенных водных растворов бромидов (а) и хлоридов (б) неодима и бромидов (в) и хлоридов (г) иттербия
Fig. 6. Experimental X-ray scattering intensity curves of saturated aqueous solutions of neodymium bromide (a) and chloride (б) and ytterbium bromide (в) and chloride (г)

В то же время данные пилотного эксперимента, проводимого для насыщенных бромидных растворов некоторых лантаноидов, дают интересные наблюдения (рис. 6). Отмечается, что для бромидных растворов, наряду со сравнительно невысокой проявленностью предпиков (вследствие высокой поглощающей способности бромид-ионов), имеется неожиданное относительное смещение их положения в сторону больших значений по сравнению с хлоридными растворами. Если причину предпиков объяснять только наличием устойчивых междокомплексных расстояний, то замена хлоридных ионов на бромидные должна логично приводить к увеличению размеров катионных комплексов и междокомплексных расстояний, и как следствие, к относительному смещению положения предпиков в малоугловую область. Сле-

довательно, объяснение природы предпиков исключительно межкатионными вкладами не является в полной мере достаточным.

Таким образом, обобщающим объяснением феномена предпиков на КИ кажется наличие вкладов от близких по величинам межкатионных расстояний, то есть совокупности устойчивых катион-катионных, анион-анионных и анион-катионных корреляций. При этом среднеудаленная упорядоченность межкатионного распределения в свою очередь напрямую связана с устойчивым ближним окружением ионов с «положительной» гидратацией, каковыми являются представленные трехзарядные катионы.

Применительно к оценке межкатионных расстояний, исходя из положения предпиков, ранее предлагались полуэмпирические ориентировочные формулы вида $a = 7,4/s_m$ [2], $R = 7,73/s_m$ [3, 4]. Но, чаще всего, получаемые величины неудовлетворительно вписываются в максимумы функций радиального распределения, имеющие многосоставной характер. Попытки привлечения оценоч-

ных формул, предлагаемых в классическом малоугловом эксперименте, так же не обеспечивают достаточного соответствия. В данном случае эта проблема требует адекватной теоретической проработки.

Проведенный анализ приводит к выводу о том, что природа происхождения малоугловых пиков на КИ обусловлена упорядоченным межкатионным распределением, зависящим как от физико-химической природы катионов и анионов, так и от концентрации раствора. Соответственно псевдопериодическое межкомплексное распределение может рассматриваться для высококонцентрированных растворов, имеющих значительный дефицит растворителя, тогда как структура разбавленных растворов представляется равноудаленным межкатионным распределением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 15-43-03060 p_центр_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Prins J.A., Fonteyne R. // Physica. 1935. V. 2. P. 1016.
2. Prins J.A. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 72. DOI: 10.1063/1.1749611
3. Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа. 1981. 176 с.
4. Дорош А.К., Скрьшевский А.Ф. // ЖСХ. 1967. Т. 8. № 2. С. 348.
5. Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Gaspar A.M., de Morais C.M. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. N 20. P. 4367.
6. Gaspar A.M., Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Kolesnikov A.I., Tomkinson J., Li J.-C. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6343. DOI: 10.1088/0953-8984/16/36/002
7. Palinkas G., Kalman E. // Z. Naturforsch. 1981. Bd. 36A. Hf. 12. P. 1367.
8. Гречин О.В., Смирнов П.Р. // ЖОХ. 2014. Т. 84. N 4. С. 535.
9. Гречин О.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 15.
10. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа. 2005. С. 387.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. / Под ред. С.А. Симановой С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал». 2004. С. 656.
12. Mason C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 7. P. 1638.
13. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.

REFERENCES

1. Prins J.A., Fonteyne R. // Physica. 1935. V. 2. P. 1016
2. Prins J.A. // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 72. DOI: 10.1063/1.1749611
3. Dorosh A.K. Structure of condensed systems. L'vov: Vissha shkola. 1981. 176 p. (in Russian).
4. Dorosch A.K., Skryshevskii A.F. // Zhurn. Strukt. Khim. 1967. V. 8. N 2. P. 348 (in Russian).
5. Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Gaspar A.M., de Morais C.M. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. N 20. P. 4367.
6. Gaspar A.M., Alves Marques M., Cabaço I.M., de Barros Marques M.I., Kolesnikov A.I., Tomkinson J., Li J.-C. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 6343. DOI: 10.1088/0953-8984/16/36/002
7. Palinkas G., Kalman E. // Z. Naturforsch. 1981. Bd. 36A. Hf. 12. P. 1367.
8. Grechin O.V., Smirnov P.R. // Rus. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 4. P. 617. DOI: 10.1134/S1070363214040021
9. Grechin O.V., Smirnov P.R., Trostin V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tehnol. 2013. V. 56. N 3. P. 15 (in Russian).
10. Volkov A.I., Scharskiy I.M. Large chemical handbook. Minsk: Sovremennaya shkola. 2005. P. 387 (in Russian).
11. New handbook of the chemist and technologist. Chemical equilibrium. Solution property. / Ed. by S.A. Simanova S.-P.: ANO NPO «Professional». 2004. P. 656 (in Russian).
12. Mason C.M. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 7. P. 1638.
13. OriginPro 7.5. Copyright 1991–2003. OriginLab Corporation. USA.

Поступила в редакцию 14.04.2016

Принята к опубликованию 20.05.2016

Received 14.04.2016

Accepted 20.05.2016