

2009-49

На правах рукописи

НИЗОМОВ Зиёвуддин

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ АКУСТИЧЕСКОЙ  
РЕЛАКСАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ  
ОДНО - И ДВУХЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного  
состояния  
02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук



Душанбе - 2009

Работа выполнена на кафедрах общей физики и оптики и спектроскопии  
физического факультета Таджикского национального университета (ТНУ)

Научные консультанты: Заслуженный деятель науки РСФСР, доктор  
химических наук, профессор

Перельгин Игорь Сергеевич

доктор физико-математических наук,

профессор Салахутдинов Мэлс Икрамович

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор Краузе Александр Сергеевич  
Чл.-корр. АН РТ, доктор химических наук, профессор Норматов Ином Шерович

Доктор химических наук, профессор Юсупов Зухуриддин Нуриддинович

Ведущая организация: Институт химии растворов РАН г. Иваново

Защита состоится «23» апреля 2009 года, в 10 часов на заседании  
диссертационного совета ДМ 737.004.04 по защите докторских и кандидатских  
диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025,  
Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17,  
факс (992-372) 21-77-11. Зал заседаний Учёного совета ТНУ.


Отзывы направлять по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ,  
диссертационный совет ДМ 737.004.04, E-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТНУ.

Автореферат разослан «25» февраля 2009 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДМ 737.004.04

кандидат физико-математических наук, доцент  Табаров С.Х.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Изучение строения водных растворов электролитов, кинетики сверхбыстрых процессов, происходящих в них, и выяснение их молекулярных механизмов является одной из основных задач не только физики и химии, но и ряда смежных областей науки, поскольку этим растворам принадлежит важная роль во всех природных и технологических процессах.

В настоящее время для объяснения механизма акустического релаксационного поглощения в водных растворах электролитов принят предложенный Эйгеном многоступенчатый процесс образования ионных ассоциатов. Однако, в связи с отсутствием достоверных данных об их строении, не дается достаточно полного объяснения молекулярного механизма релаксационного поглощения ультразвуковых волн (УЗ). Следует отметить также отсутствие единой и четкой концепции изучения молекулярного механизма наблюдаемой акустической релаксации в растворах электролитов. Такая концепция может быть разработана при условии изучения строения этих растворов.

Дальнейший прогресс в этом направлении связан с сочетанием методов ИК - и УЗ - спектроскопии, так как эти методы взаимно дополняют друг друга. Исследование кинетики релаксационных процессов позволяет получить сведения о структурах, находящихся в динамическом равновесии, и в то же время полученные из ИК спектров поглощения независимые данные о природе межйонных и ион-молекулярных взаимодействий и о структуре образующихся ионных ассоциатов в растворах электролитов позволяют сделать разумный выбор механизмов акустической релаксации в этих растворах.

**Цель работы** заключалась во всестороннем исследовании особенностей структуры образующихся ионных ассоциатов и, на этой основе, разработке нового подхода к изучению механизмов акустической релаксации в водных растворах ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов. В связи с этим основными задачами настоящей работы являлись:

- ИК-спектроскопическое изучение ион-молекулярных и межйонных взаимодействий в водных и неводных растворах указанных солей с целью выяснения структуры и условий образования различных видов ионных ассоциатов;
- акустические исследования водных растворов солей в широком интервале концентраций, температур и частот для установления общих закономерностей поглощения УЗ в них и исследование водных растворов смесей солей и неводных растворов для выяснения роли природы растворителя, катиона и аниона в наблюдаемом релаксационном поглощении;

- акустические исследования вязких растворов для выяснения влияния вязкости раствора на акустические релаксационные параметры и проверки предлагаемых механизмов акустической релаксации;
- применение полученных закономерностей для оценки концентрации свободных анионов и анионов в ионных ассоциатах, сольватных чисел катионов в апротонных растворителях по данным ИК-спектроскопии; расстояния максимального сближения и степени ассоциации сольватированных ионов, констант равновесия, констант скоростей прямой и обратной реакции, чисел гидратации по акустическим данным.

Исследования в рамках решения вышеназванных задач являются актуальными и важными как с точки зрения понимания строения растворов электролитов и молекулярного механизма протекающих в них сверхбыстрых процессов, так и практического использования полученных результатов.

Такие работы были начаты автором в 1971 году и выполнялись в соответствии с планом НИР, проводимых на физическом факультете ТНУ и зарегистрированных в ВНИИЦентре при Госкомитете по науке и технике СССР за номерами Государственной регистрации 76015337, 81040952, 01.86.0039125 и 01.91.0023597.

Научная новизна работы заключается в выполненном впервые многоплановом исследовании строения растворов солей одно- и двухзарядных катионов и механизмов наблюдаемых релаксационных процессов в них, а именно:

- выявлении закономерностей поглощения УЗ в водных растворах электролитов;
- установлении строения водных и неводных растворов электролитов;
- предложенных механизмах акустической релаксации;
- установлении влияния вязкости раствора на акустические релаксационные параметры;
- разработке методики определения кинетических и термодинамических параметров (энтальпия и энтропия активации, а так же энергия Гиббса) реакции образования и распада ионных пар, оценке чисел гидратации, расстояния максимального сближения ионов в ионных парах и степени ассоциации ионов из акустических данных.

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что полученные данные о строении растворов и кинетике сверхбыстрых процессов, протекающих в них, необходимы при разработке жидкостных преобразователей для информационных систем, при изыскании оптимальных режимов протекания химико-технологических процессов с участием исследованных веществ, при выборе композиций устойчиво работающих электролитов для химических источников тока и т.д. Разработанные автором концепции изучения механизмов релаксационного поглощения УЗ в растворах электролитов делают

возможным проведение подобных исследований для других систем. Наличие аналитической зависимости времени релаксации от величины сдвиговой вязкости раствора позволяет проводить интерполяцию, заменяя трудоемкий эксперимент в высокочастотной области.

Основные защищаемые положения работы частично отражены в пункте научная новизна. К защищаемым положениям относятся:

1. Экспериментальные данные об ИК - спектрах поглощения водных и неводных растворов исследованных солей в широкой области концентрации соли в области волновых чисел от  $400 \text{ см}^{-1}$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$
2. Результаты экспериментального исследования скорости распространения и коэффициента поглощения УЗ в области частот от 6 МГц до 146 МГц в водных и водно-сахарозных растворах, в модельных растворах, растворах нитратов лития и кальция в ацетоне, спиртовых растворах ацетатов однозарядных катионов в широком концентрационном интервале.
3. Установленные закономерности ион - ионных и ион-молекулярных взаимодействий в исследованных растворах по данным ИК-спектров поглощения и возможность прогнозирования структуры ионных ассоциатов в растворе в зависимости от природы растворителя.
4. Результаты сопоставления выводов о структуре образующихся ионных ассоциатов в растворах, сделанных на основании изучения ИК- спектров поглощения, и механизмы релаксационного поглощения УЗ в них, предложенные по выявленным структурам ионных ассоциатов.
5. Установленное влияние сдвиговой вязкости раствора на акустические релаксационные параметры.
6. Разработка ультразвукового - и ИК - спектроскопического методов исследования микроструктуры растворов электролитов, основанных на использовании особенностей концентрационных и температурных зависимостей УЗ- и ИК -спектров поглощения в них.
7. Конкретные применения акустического метода для прикладных целей (состояния компонентов в жидких средах, оценка степени ассоциации гидратированных ионов, расстояние максимального сближения ионов в ионных парах, эффективный радиус гидратированного катиона  $r_0$ , величины диэлектрической постоянной растворителя и электрострикционное давление на расстоянии  $r_0$  от центра катиона, кинетические и термодинамические характеристики реакции образования и распада ионных пар).

Достоверность и обоснованность научных положений диссертации обеспечивается применением современных физических методов исследования, высокой точностью эксперимента и теоретической обоснованностью результатов работы, согласованностью полученных результатов с данными, полученными другими методами исследования (КР-, ЯМР- спектроскопии,

рентгеноструктурного анализа, рассеяния тепловых нейтронов и других). Исползованные в работе сочетания исследований ИК - спектров поглощения водных и неводных растворов электролитов с изучением поглощения УЗ в этих же системах дают возможность сделать достаточно обоснованные заключения об особенностях межчастичных взаимодействий в растворах электролитов и на этой основе предложить молекулярные механизмы наблюдаемой акустической релаксации.

**Личный вклад автора.** Личное участие автора в работах, материал который явился основой диссертации, заключалось в постановке задач исследований, в непосредственном участии в эксперименте, обработке и анализе полученных результатов. Основные обобщающие положения диссертации сформулированы лично автором. Из опубликованных совместно с соавторами работ использовались только те результаты, в которые автор внес равноценный вклад. Для обобщения результатов, представленных к защите, автор использовал некоторые материалы, вошедшие в кандидатские диссертации Акрамова М.Б. (1998 г.) и Олимова А.Р. (2002 г.), которые были выполнены под руководством автора.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов и списка литературы из 241 наименований. В конце каждой главы сформулированы тематические выводы. Полный объем диссертации с учетом 115 рисунков и 43 таблиц составляет 301 страницы.

**Публикации и апробация работы.** По теме диссертации опубликовано 108 работ, из них 65 – статьи, в том числе 23 статьи в рецензируемых научных журналах и 7 статей в материалах международных конференциях. Все опубликованные работы докладывались и обсуждались на семинарах физического факультета ТНУ, на научных конференциях ТНУ. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на научном семинаре физического факультета ТНУ с участием представителей вузов г. Душанбе. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Основные результаты работы и выводы в разные годы докладывались на международных, всесоюзных и региональных научных совещаниях, симпозиумах и конференциях: X Всесоюзной конференции по физике жидкого состояния вещества (Самарканд, 1974); III Всесоюзном совещании по термодинамике и структуре гидроксокомплексов в растворах (Душанбе, 1980); Выездной сессии научного совета АН СССР по проблеме «Ультразвук» (Андижан, 1981); VI Менделеевской дискуссии «Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярной уровне» (Харьков, 1983); IV Всесоюзном симпозиуме по физике акусто-гидродинамических явлений, молекулярной акустике (Ашхабад, 1985); Всесоюзной конференции «Кислотно-основные

равновесия и сольватация в неводных средах» (Харьков, 1987); II Всесоюзной конференции «Химия и применение неводных растворов» (Харьков, 1989); Выездной научной сессии Всесоюзного семинара по химии неводных растворов «Межчастичные взаимодействия в растворах» (Душанбе, 1990); Конференции стран СНГ «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 1995); I и II Национальной конференциях по молекулярной спектроскопии с международным участием (Самарканд, 1996, 2001); Международной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 1996); Международной научной конференции «Физика конденсированных сред» (Душанбе, 1997); Международной научно-практической конференции «Химия и экология» (Душанбе, 1998); Международной конференции по физике конденсированного состояния вещества (Душанбе, 2001); Научном симпозиуме «Актуальные проблемы спектроскопии водородной связи» (Душанбе, 2001); Международной научной конференции «Современные проблемы физико-механических свойств конденсированных сред» (Худжанд, 2002); Международной научной конференции «Старение и стабилизация полимеров» (Душанбе, 2002); IX и X Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес, 2004, Суздаль 2007); Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем (ФКС и ЭС) (Душанбе, 2004, 2006); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2004, 2008).

**Основное содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, отражена научная новизна и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В начале **первой главы** обсуждаются закономерности поглощения УЗ и предлагаемые механизмы релаксационного поглощения в водных растворах электролитов по литературным данным, и обосновывается постановка задачи. Даны краткая характеристика объектов исследования, способы очистки и осушки, описаны методика измерений и обработка результатов по поглощению УЗ. В этой же главе приведены результаты экспериментального исследования скорости распространения ( $\nu$ ) и коэффициента поглощения УЗ ( $\alpha$ ) в водных растворах ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов. Поглощение УЗ измерялось импульсным методом в диапазоне частот ( $f$ ) от 6 МГц до 146 МГц, а для некоторых растворов – до 1000 МГц с ошибкой от 2% на высоких частотах до 7% - на низких. Скорость распространения УЗ измерялась на частоте 10 МГц фазовым методом с ошибкой  $\approx 0,2\%$ .

В растворах ацетатов лития, калия и натрия в исследованном диапазоне частот и концентраций (от 0,1 до 3,2 моль/л) наблюдается квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты. В водных растворах ацетатов двухзарядных катионов обнаружена частотная зависимость величины  $\alpha \cdot f^{-2}$ . Концентрация солей варьировалась в широких пределах. Для ацетатов меди, цинка, кадмия и свинца характерно то, что релаксационное поглощение заметно уже при малых концентрациях. Для ацетатов же магния, кальция, бария и никеля избыточное поглощение явно выражено только при концентрациях выше 0,2 моль/л. Экспериментальные результаты достаточно хорошо описываются релаксационным уравнением с одним временем релаксации:

$$\alpha \cdot f^{-2} = B + A \left[ 1 + \left( \frac{f}{f_m} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1)$$

где  $A$  - параметр, зависящий от характеристик равновесия;  $B$  - член, включающий классическое поглощение и вклад от любых других релаксационных процессов, имеющих характеристические частоты намного выше, чем частота релаксации ( $f_m$ ).

В водных растворах ацетатов магния, кальция, бария и никеля при увеличении концентрации соли не наблюдается заметное изменение частоты релаксации. Для ацетатов цинка, меди и кадмия наблюдается зависимость величины  $f_m$  от концентрации раствора, а именно с увеличением концентрации (начиная с  $C=0,1$  моль/л и выше) частота релаксации возрастает. На рис.1 приведена зависимость частоты релаксации от радиуса иона в растворе. Как видно из рисунка, при переходе от магния к барию частота релаксации увеличивается.

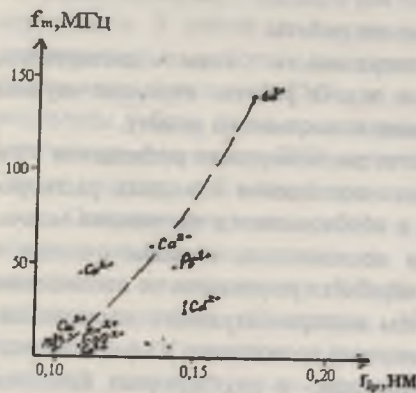


Рис.1. Зависимость частоты релаксации (при 293 К) от радиуса ионов в водных растворах ацетатов двухзарядных катионов.

В водном растворе ацетата кобальта (0,9 моль/л) в исследованном интервале частот при 293 К наблюдаются две области релаксационного поглощения. В водных растворах ацетатов кальция, свинца, никеля, цинка, меди, кадмия и бария, частоты релаксации, которых находятся в диапазоне частот наших измерений, нами была измерена зависимость коэффициента поглощения от температуры. Во всех случаях наблюдается значительный рост  $f_m$  с повышением температуры. Зависимости  $\lg(f_m \cdot T^{-1})$  от  $(T^{-1})$  представляют собой прямые, по наклону которых определялась

кажущаяся энергия активации наблюдаемого релаксационного процесса. Величина  $(\alpha_p \lambda)_{\max}$  с повышением температуры изменяется по-разному: для водного раствора ацетата никеля (0,9 моль/л) растет, для раствора ацетата свинца (0,03 моль/л) проходит через максимум, для раствора ацетата цинка (0,4 моль/л) остается неизменной и для раствора ацетата кальция (0,8 моль/л) падает.

В водных растворах нитратов лития, натрия и калия в исследованном диапазоне частот и концентраций наблюдается квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты. Верхний диапазон исследованных концентраций определяется пределом растворимости каждой соли при  $T=293\text{K}$ . Предварительные измерения коэффициента поглощения УЗ в водном растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  концентрации 0,167 и 0,555 моль/л показали, что на частоте 10 МГц величина  $\alpha f^{-2}$  равна соответственно 32 и 35 ( $10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$ ), что очень мало для того, чтобы четко обнаружить и точно определить релаксационные параметры. Этим объясняется выбор насыщенных растворов нитратов магния, кальция, стронция и бария. Исследование показало, что для водного раствора нитрата стронция ( $C=1,36$  моль/л) в интервале частот от 6 МГц до 106,8 МГц наблюдается квадратичная зависимость поглощения от частоты и оно заметно больше, чем стоксовское поглощения. Для водного раствора нитрата меди (2 моль/л) при 293К область релаксационного поглощения начинается выше 100 МГц. Только для водного раствора нитрата кальция ( $C=5,55$  моль/л) наблюдается явно выраженная частотная зависимость величины  $\alpha f^{-2}$ . Экспериментальные результаты описываются релаксационным уравнением с одним временем релаксации. В водных растворах нитрата кальция релаксационное поглощение УЗ в исследованной области частот обнаружено впервые.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что заметное сверхстоксовское поглощение УЗ в водных растворах нитратов двухзарядных катионов наблюдается только при высоких концентрациях.

В водных растворах сульфатов лития, калия и аммония величина  $\alpha \cdot f^{-2}$  мало и близко к поглощению в чистой воде и не зависит от частоты. В водном растворе сульфата натрия наблюдается две области релаксации, что совпадает с литературными данными. Нужно отметить, что поглощение на длину волны для растворов сульфата натрия намного меньше, чем в растворах двухзарядных катионов той же концентрации. В водных растворах сульфатов двухзарядных катионов наблюдается значительное поглощение УЗ во всем интервале частот исследования. Характерно для них наличие двух или более областей релаксационного поглощения. При обработке сложного акустического спектра на ЭВМ предположили, что вклады всех релаксационных параметров аддитивны.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по поглощению УЗ в водных растворах электролитов позволяет сделать предположение о многоступенчатости процесса.

Вторая глава посвящена результатам исследования механизма акустической релаксации в перечисленных выше растворах.

Некоторые авторы предположили, что избыточное поглощение, обнаруженное ими в растворах ацетатов, может быть вызвано нарушением равновесия мономер - димер в уксусной кислоте, возникающей при гидролизе. Для проверки такого предположения нами исследована смесь уксусная кислота - вода. Результаты измерений коэффициента поглощения показывают, что в исследованном нами диапазоне частот в смесях уксусная кислота-вода существует единственная область релаксационного поглощения, частота релаксации которой по мере уменьшения доли кислоты в смеси перемещается в область высоких частот. Кроме этого, наблюдается непропорционально быстрое уменьшение величин  $A$  и  $(\alpha, \lambda)_{\text{max}}$  с уменьшением концентрации кислоты в смеси. В исследованных нами растворах ацетатов одно- и двухзарядных катионов концентрация уксусной кислоты, возникающая при гидролизе, слишком мала для того, чтобы равновесие мономер - димер давало заметный вклад в наблюдаемом поглощении.

Для выяснения механизма акустической релаксации на примере водного раствора ацетата кальция в диапазоне выбранных частот были исследованы водные растворы хлорида натрия, ацетата натрия и хлорида кальция. В интервале концентраций (0,1-3,2) моль/л поглощение в растворах хлорида и ацетата натрия такое же, как в воде, а в случае растворов хлорида кальция (0,4-1,6) моль/л наблюдается слабая зависимость  $\alpha f^{-2}$  от частоты. Сравнение полученных результатов показывает, что в этих растворах в исследуемом диапазоне ультразвуковых частот не имеют места релаксационные процессы, обусловленные взаимодействием иона с растворителем.

Изучалось также поглощение УЗ в водных растворах, составленных из смесей хлорида кальция и ацетата натрия при различных их соотношениях. Наши исследования показали, что в отличие от растворов, содержащих либо хлорид кальция, либо ацетат натрия, в растворах, содержащих одновременно эти соли, наблюдается заметное релаксационное поглощение УЗ (рис. 2). Очевидно, оно обусловлено наличием в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Разность  $(\alpha f^{-2})_{\text{ac}} - (\alpha f^{-2})_{\text{CaCl}_2}$  для различных частот хорошо описывается формулой (1). Время релаксации при одинаковых температурах не зависит от соотношения компонентов раствора и такое же, как и в водном растворе ацетата кальция. При увеличении концентрации ацетата натрия при

неизменной концентрации хлорида кальция, а также при одновременном их увеличении, параметр  $A$  возрастает значительно, чем в случае неизменной концентрации ацетата натрия и увеличении концентрации хлорида кальция. Представляло интерес выяснить, как влияет наличие в растворе избытка анионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  на поглощение УЗ и частоту релаксации. С этой целью исследовалось поглощение УЗ в смесях ацетата кальция (0,4 моль/л) и натрия различных концентраций (0 - 3,2) моль/л. Оказалось, что частота релаксации (59 МГц) и величина  $B=57 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$  не зависят от концентрации анионов. При этом параметр  $A$  увеличивается от  $124 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$  до  $224 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$ .

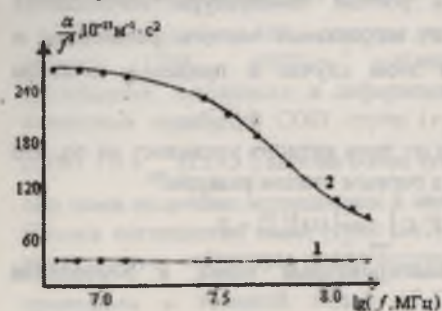


Рис. 2. Зависимость  $\alpha / f^2$  от частоты для водных растворов  $\text{CaCl}_2$  (0,8 моль/л)- 1 и  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (1,6 моль/л)+  $\text{CaCl}_2$ (0,8 моль/л)-2

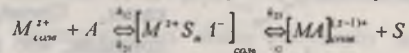
Были проведены измерения плотности, коэффициента сдвиговой вязкости, поглощения и скорости распространения УЗ в широком интервале концентраций в спиртовых растворах ацетатов лития, натрия и калия. Проведенные исследования показали, что в спиртовых растворах наблюдается релаксационное поглощение УЗ. Зависимость поглощения УЗ от частоты, в пределах ошибки эксперимента, описывается релаксационным уравнением с одним временем релаксации (1). Анализ экспериментальных данных

показывает, что частота релаксации практически не зависит от концентрации электролита и смещается в сторону низких частот при замене метанола более высоким членом ряда спиртов. С повышением температуры частота релаксации увеличивается.

В литературе мало работ по прогнозированию возможности релаксационного поглощения в растворах электролитов на основе изучения их строения другими методами (ИК-спектроскопии, ЯМР и др.) исследования. Методом ИК-спектроскопии в работах И.С.Перельгина с сотрудниками изучены растворы нитратов лития и кальция в ацетоне. Характер изменений, наблюдаемых в спектрах поглощения этих растворов, приводит к выводу о значительной ассоциации ионов в них. Наличие в спектрах поглощения растворов, как полос свободных, так и взаимодействующих с катионом анионов свидетельствует о существовании в растворах нитратов лития и кальция в ацетоне равновесия между свободными ионами и ионными ассоциатами. Нарушение под действием УЗ этого равновесия может быть причиной

релаксационного поглощения. Для проверки данного предположения проведены измерения скорости распространения и амплитудного коэффициента поглощения УЗ в растворах нитратов лития и кальция в ацетоне. В этих системах впервые обнаружено релаксационное поглощение. Полученные экспериментальные данные в пределах погрешности опыта описываются релаксационным уравнением с одним временем релаксации. С увеличением концентрации при неизменной температуре параметры  $A$ ,  $B$  и скорость УЗ  $\vartheta$  возрастают, а величина  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / C$  уменьшается. При неизменной концентрации раствора с ростом температуры наблюдается уменьшение параметра  $A$  и скорости  $\vartheta$ , возрастание частоты релаксации и величины  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / C$ . Параметр  $B$  в этом случае в пределах точности определения остается постоянным.

Зависимость частоты релаксации от типа катиона указывает на то, что релаксационное поглощение УЗ связано с первым этапом реакции:



Здесь индекс «соль.» означает сольватированные ионы, а  $S$  - молекула растворителя.

Исследование растворов солей в ацетоне и спиртах показало, что растворитель играет существенную роль в процессе межionных взаимодействий и наблюдаемом релаксационном процессе.

На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что наблюдаемое релаксационное поглощение УЗ водными растворами исследованных солей связано с взаимодействием анионов с катионами в растворе. Однако результаты измерения акустических параметров раствора не позволяют однозначно получить сведения о структуре ионного ассоциата, т.е. получить ответ на вопрос, образуются ли ионные ассоциаты через молекулярные слои растворителя или непосредственно. Поэтому во всех работах, посвященных поглощению УЗ растворами электролитов, в качестве механизма предполагают образование различных комплексов до нейтральных молекул без учёта структуры образующихся в них ионных ассоциатов.

В третьей главе приведены результаты ИК-спектроскопических исследований структуры образующихся ионных ассоциатов в растворах ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов.

С целью выяснения структуры и условий образования различных видов ионных ассоциатов проведено ИК-спектроскопическое изучение характера ион-молекулярных и межionных взаимодействий в водных и неводных растворах исследованных солей в широком интервале концентраций с помощью инфракрасных спектрофотометров Specord-75IR и UR-20 в области волновых

чисел (400 - 4000)  $\text{см}^{-1}$ . Измерения проводились при комнатной температуре ( $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ). Ошибка определения положения максимума широких полос составляет  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ , молярного коэффициента поглощения ( $\epsilon$ ) - не более 5%.

Сняты инфракрасные спектры твердых ацетатных солей марки «хч» и «чда», из которых в одних случаях прессовали таблетки с бромистым калием, в других случаях они были исследованы в виде суспензий в высушенном вазелиновом масле. Для выяснения влияния кристаллизационной воды кроме спектра исходного кристаллогидрата снимали спектр высушенной соли. Исследование показало, что спектры ацетатов различных катионов мало зависят от природы катиона за исключением полос  $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$ .

Исследованы ИК-спектры поглощения водных растворов ацетатов. В области (1200 - 4000)  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются четыре интенсивные полосы поглощения: валентного и деформационного ОН - колебаний воды, полосы валентных колебаний  $\text{COO}^-$  групп ( $\nu_{\text{сим}}$  и  $\nu_{\text{ас}}$ ). Полосы поглощения  $\nu_{\text{сим}}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  аниона более чувствительны к взаимодействиям, поэтому они нами подробно исследованы в интервале волновых чисел (1300-1800)  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения воды (1640  $\text{см}^{-1}$ ) из-за частичного наложения осложняет исследование структуры полос поглощения  $\nu_{\text{ас}}$ . Поэтому исследования были проведены с тяжелой водой ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Концентрация солей в растворах варьировалась в пределах от разбавленных до насыщенных.

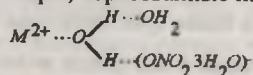
Полоса  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  имеет сложную структуру. Она состоит из двух полос поглощения. Положение полосы 1558  $\text{см}^{-1}$  не зависит от катиона растворенной соли. Вторая полоса более выражена в спектрах растворов ацетатов двухзарядных катионов. Независимость положения полосы  $\nu_{\text{ас}}$  (1558  $\text{см}^{-1}$ ) в водных растворах ацетатных солей свидетельствует о том, что она соответствует свободным гидратированным анионам. Можно предположить, что значительная ширина полосы  $\nu_{\text{ас}}$  при высоких концентрациях обусловлена наличием в растворе ионных ассоциатов.

Снятие спектров поглощения растворов нитратов натрия, калия, магния, кальция, стронция, кадмия, цинка, меди и бария проводилось в области концентраций от разбавленных до насыщенных в области волновых чисел ( $\nu$ ) от 400  $\text{см}^{-1}$  до 4000  $\text{см}^{-1}$ . В этой области в спектрах проявляются все полосы поглощения воды и колебаний иона  $\text{NO}_3^-$ . В спектрах этого аниона полосы соответствуют симметрии  $D_{3h}$ , а при высоких его концентрациях проявляются полосы, соответствующие симметрии  $C_{2v}$ .

Ценную информацию о структуре ионных ассоциатов в растворе дает изучение поведения полос поглощения аниона. В качестве примера на рис. 3 приведены нормированные контуры полосы поглощения колебаний  $\nu_3(E)$  иона  $\text{NO}_3^-$  в водных растворах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Уже при малых концентрациях

на контуре полосы прослеживается плечо с высокочастотной стороны максимума  $\nu_3=1350 \text{ см}^{-1}$ . В случае растворов нитратов кальция, стронция и бария это плечо, характерное для всех нитратов, проявляется в виде хорошо разрешенного максимума при  $1420 \text{ см}^{-1}$ ,  $1430 \text{ см}^{-1}$  и  $1440 \text{ см}^{-1}$  соответственно, причем с ростом концентрации раствора интенсивность этих максимумов возрастает.

Полученные результаты позволяют предположить, что анион  $\text{NO}_3^-$  взаимодействует с катионами только через их гидратные оболочки, причем в перпендикулярном к своей плоскости направлении. В таком случае гидратированный катион может приблизиться к аниону на расстояние, гораздо меньшее суммы их кристаллографических радиусов и двух диаметров молекулы воды и образовать внешнесферный комплекс. Ионные ассоциаты, образуемые двухзарядными катионами, при высоких концентрациях представляют собой ионные пары, образованные из гидратированных ионов



В этом случае симметрия аниона снижается до  $C_{2v}$ , так как гидратированный катион взаимодействует с молекулами воды гидратного слоя в плоскости аниона. Подтверждением образования таких ионных пар может служить появление при высоких концентрациях полностью симметричной полосы  $\nu_1(A_1)$  в ИК-спектре поглощения водных растворов двухзарядных катионов. Малая интенсивность полосы  $\nu_1(A_1)$  показывает, что концентрация этих ионных пар с симметрией  $C_{2v}$  аниона мала даже в концентрированных растворах.

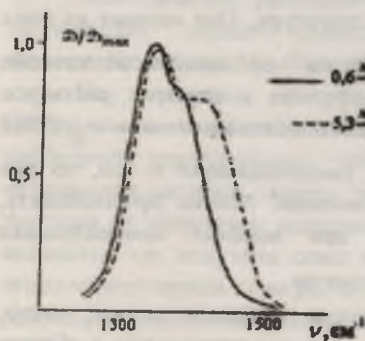


Рис.3. Нормированные контур полосы поглощения иона  $\text{NO}_3^-$  в зависимости от концентрации в водных растворах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

концентрации исследуемых веществ готовились в обычной дистиллированной воде. При работе на полосе  $\nu(\text{O-H})$  отношение концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  равнялось 1:9, а при работе на полосе  $\text{O-D}$  9:1. В этих условиях колебания

групп  $\text{O-H}$  и  $\text{O-D}$  полутяжелой воды представлены в спектре сравнительно узкими полосами, свободными от наложения полос поглощения других изотопных форм воды и от симметричного колебания  $\text{O-H}$  (в случае  $\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{O-D}$  (в случае  $\text{D}_2\text{O}$ ).

В спектрах всех исследованных нами растворов сульфатов в области  $\nu(\text{S-O})$  наблюдается одна симметричная полоса поглощения. Величина  $\nu(\text{S-O})$  не зависит ни от концентрации, ни от катиона соли. С повышением концентрации соли полуширина полосы и молярный коэффициент поглощения увеличиваются.

Сульфат-ион является одним из лигандов, координация которых может проявиться спектроскопический, в изменении симметрии. В водном растворе сульфат-ион сохраняет свою симметрию. Присутствие в ИК-спектрах поглощения растворов полосы, обусловленной полностью симметричными валентными колебаниями  $\nu_1(A_1)$ , связано с образованием ионных пар. Незначительная интенсивность этой полосы показывает, что концентрация ионных пар с симметрией  $C_{2v}$  аниона мала даже в концентрированных растворах исследованных солей. Независимость положения полос поглощения  $\text{SO}_4$ -групп аниона в водных растворах сульфатов от заряда и радиуса катиона, а также от концентрации соли объясняется именно тем, что анион и катион сильно гидратированы. Значительная ширина полосы обусловлена наличием двух форм сульфат-аниона в растворе: свободные гидратированные анионы  $[\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  и анионы в ионных парах, образованных из гидратированных ионов  $[\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{2-} [M \cdot m'\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ .

Ион-молекулярные взаимодействия исследовались по спектрам поглощения растворителя. Для солей с однозарядными катионами положение и форма полосы  $\nu(\text{O-H})$  и  $\nu(\text{O-D})$  полутяжелой воды не меняется по сравнению с полосой воды. В случае солей с двухзарядными катионами происходит смещение максимума этих полос в область низких частот и увеличение её полуширины. С увеличением концентрации солей интенсивность этих полос уменьшается.

Количественная оценка соотношения различных типов ионных ассоциатов, к сожалению, не представляется возможной, поскольку, с одной стороны, полосы поглощения свободных гидратированных анионов и анионов в ионных парах перекрываются. С другой стороны анионы, входящие в состав различных ассоциатов, обладают одинаковой симметрией, следовательно, одинаковым спектром.

Структуру образующегося ионного ассоциата в растворе главным образом определяет ион-молекулярное взаимодействие. Характер взаимодействия катион-вода в выбранных системах изменяется от чисто электростатического (ион-индуцированный диполь  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) до типично



донорно - акцепторного с существенным переносом электронной плотности на атомные орбитали катиона ( $Zn^{2+}$ ). Это позволяет предположить, что взаимодействия между гидратированными ионами качественно не отличаются. Все это находит своё проявление в ИК-спектрах в областях колебаний, как молекул воды, так и аниона.

Большинство исследователей высокочастотное релаксационное поглощение УЗ в водных растворах электролитов объясняют, наряду с другими механизмами, также нарушением под действием УЗ равновесия между контактными ионными парами и ионными парами, разделенными молекулой воды. Однако в литературе отсутствуют явные доказательства образования той или иной формы ионных пар в водных растворах электролитов. Чтобы доказать существование или отсутствие контактных ионных пар в водных растворах исследованных солей представляло интерес исследовать такую систему, где возможно образование контактных ионных пар. При этом возникает необходимость найти признаки изменения в ИК-спектрах поглощения многоатомного аниона, участвующего в такой ассоциации.

Для того, чтобы показать, как изменяется спектр поглощения аниона при образовании контактных ионных пар, необходимо было выбрать растворитель, для которого выполнялись бы следующие требования: взаимодействие аниона с растворителем было бы минимальным и электронодонорная способность растворителя была бы меньше, чем у аниона.

Диметилсульфоксид (ДМСО) имеет относительно высокую диэлектрическую проницаемость (48,9), его молекулы обладают значительной электронодонорной способностью ( $DN=124,7$  кДж/моль) и большим дипольным моментом (3,9Д). Как соединение с неподеленной парой электронов, ДМСО особенно эффективно сольватирует катионы. Для проверки второго требования исследовали смещение полосы  $OH$  - группы метанола при растворении ДМСО и  $CH_3COOLi$ . Смещение полосы поглощения метанола при взаимодействии с молекулами ДМСО составляет  $\Delta\nu \approx 200\text{ см}^{-1}$ , а с ацетат ионом  $\Delta\nu \approx 300\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о большой электронодонорной способности аниона  $CH_3COO^-$  по отношению к ДМСО.

Растворитель и соли тщательно очищали и высушивали. Степень осушки контролировали спектроскопическим методом по полосам поглощения валентных колебаний группы  $OH$ . Концентрацию растворов варьировали от 0,025 моль/л до 3 моль/л в растворах  $CH_3COOLi$  и от 0,05 моль/л до 3 моль/л в растворах  $Mg(CH_3COO)_2$  и  $Zn(CH_3COO)_2$ .

Ассоциация ионов в исследованных растворах проявляется в изменении спектра ацетат аниона при изменении концентрации растворов. Наиболее отчетливо эти эффекты заметны на полосе поглощения антисимметричного валентного колебания  $COO^-$ -групп аниона. В качестве примера на рис.4 приведены ИК-спектры поглощения растворов ацетата цинка различной

концентрации в ДМСО- $d_6$  в области колебаний указанной группы. Масштаб по оси ординат (оптической плотности) смещён. При низких концентрациях наблюдаются две отдельные полосы ( $1575\text{ см}^{-1}$  и  $1620\text{ см}^{-1}$ ), при высоких же концентрациях - три ( $1575\text{ см}^{-1}$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $1620\text{ см}^{-1}$ ). Такие же полосы наблюдаются в растворах ацетата магния. В случае растворов ацетата лития при малых концентрациях более интенсивной является низкочастотная полоса ( $1575\text{ см}^{-1}$ ). С увеличением концентрации происходит перераспределение интенсивностей в пользу высокочастотной полосы  $1600\text{ см}^{-1}$ . Положение полосы  $1575\text{ см}^{-1}$  не зависит от природы катиона. Частота  $\nu_{ac}(COO^-)$  ацетат

аниона в предельном случае минимального возмущения (растворы ацетата тетрабутиламмония в  $CCl_4$ ) равна  $1575\text{ см}^{-1}$  и обусловлена поглощением свободного аниона. Полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  в растворах ацетата лития и  $1620\text{ см}^{-1}$  в растворах ацетатов магния и цинка следует отнести к поглощению аниона в ионных парах типа  $CH_3COO^- \dots M^+$  и  $CH_3COO^- \dots M^{2+}$ . Полосу  $1600\text{ см}^{-1}$ , которая проявляется при высоких концентрациях ацетатов магния и цинка, следует отнести к поглощению анионов, входящих в состав ионных тройников типа  $CH_3COO^- \dots M^{2+} \dots OOCCH_3$ . Возмущения анионов катионами в случаях  $CH_3COO^- \dots M^+$  и  $CH_3COO^- \dots M^{2+} \dots OOCCH_3$  мало отличаются друг от друга, но меньше, чем в случае  $CH_3COO^- \dots M^{2+}$ .

Ион-молекулярные взаимодействия исследовали по спектрам поглощения растворителя. Для выяснения взаимодействия аниона с молекулами растворителя исследовали область колебаний  $CH_3$  - групп ДМСО. Каких-либо существенных изменений спектра, характеризующих взаимодействие молекул ДМСО с анионом  $CH_3COO^-$ , не обнаружено. Степень этого взаимодействия не превышает, очевидно, взаимодействия молекул растворителя между собой. Что касается взаимодействия молекул растворителя с катионами растворенных солей, то оно наиболее отчетливо

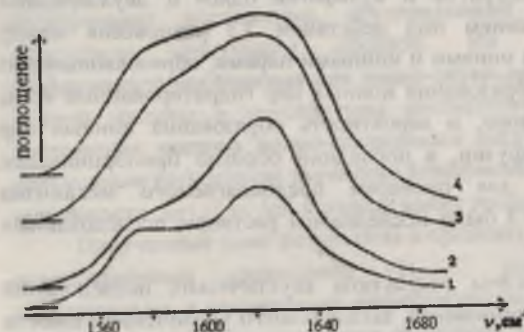


Рис.4. Полоса поглощения  $\nu_{ac}(COO^-)$  ацетат аниона в растворах ацетата цинка в ДМСО. Концентрация соли (моль/л): 1-0,05; 2-0,2; 3-1,0; 4-2, 0.

проявляется на полосе поглощения валентного колебания групп C-S ( $\nu=698\text{ см}^{-1}$ ) и приводит к её смещению в сторону больших частот, что свидетельствует о координации молекул диметилсульфоксида катионами посредством атома кислорода S-O группы. Интенсивность смещенных полос диметилсульфоксида в случае растворов ацетата лития меньше интенсивности аналогичных полос в спектрах растворов перхлората, нитрата и тиоционата лития. Это

свидетельствует об образовании при низких концентрациях контактных ионных пар, а при высоких – квадруплей и о большей степени ассоциации ионов в растворах ацетата лития по сравнению с указанными растворами равной концентрации. Величины смещения относительно положения полос поглощения молекул, не взаимодействующих с катионами растворенных солей, не зависят от концентрации раствора, но зависят от координирующей способности катиона ( $\Delta\nu = 10\text{см}^{-1}$  для  $\text{Li}^+$ ,  $\Delta\nu = 16\text{см}^{-1}$  для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\Delta\nu = 8\text{см}^{-1}$  для  $\text{Zn}^{2+}$ ). Отсутствие качественных отличий изменений спектра ДМСО под влиянием его взаимодействия с катионами  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  от соответствующих изменений под влиянием сильного комплексообразующего катиона  $\text{Zn}^{2+}$  характеризует донорно-акцепторную природу ион-молекулярных связей в рассматриваемых сольватных комплексах.

Анализ и сопоставление акустических и спектроскопических данных для водных растворов солей и их растворов в диполярных апротонных растворителях (ДАР) указывают на то, что в водных растворах ацетатов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов существуют свободные гидратированные ионы и ионные пары, образованные гидратированными ионами, в водных растворах нитратов - свободные гидратированные ионы и внешнесферные комплексы, а в их концентрированных растворах еще и ионные пары, образованные из гидратированных ионов.

Предполагается, что высокочастотное релаксационное поглощение УЗ в водных растворах ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов обусловлено нарушением под действием УЗ равновесия между свободными гидратированными ионами и ионными парами, образованными из гидратированных ионов. Для образования ионных пар гидратированные ионы должны перемещаться в растворе, и вероятность образования ионных пар зависит от коэффициента диффузии, а последний обратно пропорционален вязкости раствора. Поэтому для проверки предполагаемого механизма релаксационного поглощения УЗ были исследованы растворы исследованных солей в вязких растворах.

В четвертой главе описаны результаты акустических исследований вязких растворов. В качестве компонента, вызывающего увеличение вязкости раствора, была использована сахароза. Чтобы проверить, входят ли молекулы сахарозы в первую координационную сферу ионов, были измерены плотность и вязкость водно-сахарозных растворов при различных температурах. С повышением температуры вязкость уменьшается экспоненциально, а с ростом концентрации сахарозы нелинейно увеличивается. Влияние солей на вязкость соответствует размерам их ионных радиусов. Можно предположить, что это влияние связано с гидратацией ионов, и молекулы сахарозы не входят в первую координационную сферу катионов, так что ближайшее окружение ионов остается водным даже при самых высоких концентрациях сахарозы.

Исследование поглощения УЗ в водных растворах сахарозы концентрации от 5% до 60% проводилось при температурах от 283 К до 333 К в интервале частот от 6 МГц до 146 МГц. Водный раствор сахарозы при одинаковом значении коэффициента сдвиговой вязкости, наряду с другими вязкими жидкостями (глицерин и др.), обладает незначительным коэффициентом поглощения. Диэлектрическая проницаемость водных растворов сахарозы очень слабо зависит от концентрации. Во всех исследованных растворах величина  $\alpha/f^2$ , хотя и очень слабо, но зависит от частоты и с повышением температуры поглощение уменьшается. С увеличением же концентрации сахарозы поглощение растет. Поэтому можно предположить, что аномальное поглощение УЗ в водных растворах сахарозы, вероятнее всего, связано со структурной релаксацией, имеющей диффузионный характер, т.е. происходит постепенное рассеяние энергии.

Для выяснения влияния сдвиговой вязкости раствора на акустические релаксационные параметры были исследованы водно-сахарозные растворы ацетатов кальция концентрации 0,8 моль/л, бария (0,9 моль/л), свинца (0,03 моль/л), меди (0,1 моль/л), цинка (0,4 моль/л) и кадмия (0,5 моль/л) при температурах от 293 до 353 К в интервале частот от 6 до 146 МГц. Концентрация сахарозы варьировалась в пределах от 0 до 40%. Во всех исследованных растворах наблюдалось релаксационное поглощение УЗ. Коэффициент поглощения, обусловленный только растворенной солью, определяли следующим образом. Из экспериментальных значений коэффициента поглощения для водно-сахарозного раствора соли вычитали для каждой частоты и температуры соответствующие значения коэффициента поглощения чистого водно-сахарозного раствора данной концентрации. По полученным разностям значениям коэффициента поглощения строился график зависимости  $\Delta\alpha/f^2$  от  $\lg f$ , который имеет релаксационный характер.

Полученные нами результаты в пределах погрешности опыта описываются релаксационным уравнением (1). С ростом концентрации сахарозы, следовательно, с увеличением вязкости раствора увеличивается поглощение УЗ и область релаксации смещается в сторону меньших частот, а с повышением температуры поглощение раствора уменьшается и область релаксации смещается в сторону высоких частот. На рис.5 в качестве примера приведена зависимость частоты релаксации от концентрации сахарозы для водно-сахарозных растворов ацетата кальция при различных температурах. Полученный результат указывает на то, что релаксационный процесс в растворах ацетатов двухзарядных катионов связан с перемещением ионов в растворе и растворение сахарозы не меняет механизм релаксации, а только влияет на время установления равновесия.

Исследованы акустические свойства водно-сахарозных растворов сульфатов кобальта, кадмия, меди и цинка при различных температурах. Экспериментальные результаты в пределах погрешности опытов хорошо описываются релаксационным уравнением с двумя временами релаксации. С ростом концентрации сахарозы наблюдается заметное смещение высокочастотной области релаксации в область низких частот, а низкочастотная область релаксации остается почти неизменной.

Для выяснения влияния сдвиговой вязкости раствора на акустические релаксационные параметры в водных растворах нитратов был выбран водно-

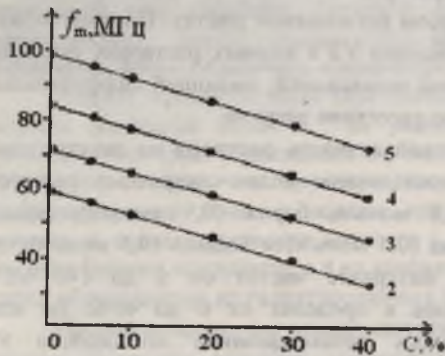


Рис. 5. Зависимость  $f_m$  от концентрации сахарозы при различных температурах (1-293К, 2-303К, 3-313, 4-323К) для водно-сахарозных растворов ацетата кальция.

был исследован водно-сахарозный раствор нитрата меди (2 моль/л). Полученные данные показывают, что с увеличением вязкости раствора действительно возрастает время акустической релаксации и максимальное поглощение на длину волны  $(\alpha_p \lambda)_{\max}$ . В отличие от водных растворов нитратов стронция и меди в их водно-сахарозных растворах наблюдается явное релаксационное поглощение УЗ.

Впервые обнаружено и исследовано акустическое проявление гидролиза метафосфорной кислоты. Выявлено, что частота релаксации не зависит от вязкости раствора, т.е. наблюдаемый релаксационный процесс, по всей вероятности, связан с разрывом и образованием межмолекулярных водородных связей.

Исследованием акустических свойств растворов полистирола в бензоле, дихлорэтаноле, толуоле и пиридине показано, что наблюдаемые релаксационные процессы в них являются наложением многих релаксационных процессов. Поэтому, можно только предполагать, какой

сахарозный раствор нитрата кальция концентрации 5,5 моль/л. Измерения поглощения УЗ проводились в указанном выше интервале частот при варьировании концентрации сахарозы в растворе от 0 до 40%. С ростом концентрации сахарозы область релаксации заметно смещается в область низких частот. В дальнейшем были исследованы акустические свойства водно-сахарозных растворов нитрата стронция концентрации 1,36 моль/л. Концентрацию сахарозы варьировали в пределах от 0 до 40%. Заметное релаксационное поглощение наблюдается только в 40% водно-сахарозном растворе нитрата стронция ( $A=192 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$ ,  $B=168 \cdot 10^{-15} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$  и  $f_m=15 \text{ МГц}$ ). Также

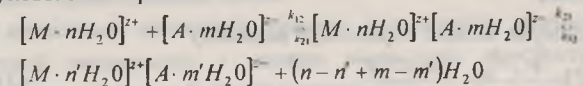
механизм поглощения УЗ в данной системе преобладает. Вязкость варьировалась добавлением полистирола. В растворах бензола преобладающим оказалась колебательная релаксация самого растворителя. В растворах дихлорэтана, пиридина и толуола наблюдаемая релаксация связана с релаксацией объемной вязкости раствора, которая обусловлена мелкомасштабными движениями полимерных цепей, происходящими в пределах одного или нескольких мономерных звеньев, или движениями боковых групп.

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать предположение, что высокочастотный релаксационный процесс в водных растворах исследованных солей связан с перемещением ионов и их взаимодействием в растворе. Частота высокочастотного релаксационного процесса с возрастанием вязкости заметно уменьшается. Если предположить, что низкочастотная область релаксационного поглощения в растворах сульфатов двухзарядных катионов связана с перестройкой гидратных оболочек, то частота релаксации не должна заметно зависеть от величины сдвиговой вязкости раствора. Действительно, экспериментально мы не обнаружили заметного изменения частоты релаксации низкочастотной области релаксации. Таким образом, исследования релаксационных процессов в вязких растворах электролитов позволяют выяснить, к какой ступени реакции относится рассматриваемый процесс.

Если релаксационный процесс связан с диффузией частиц в растворе, то варьируя вязкость раствора, можно сместить частоту релаксации в сторону низких частот. На примере водных растворов ацетата бария, нитрата меди, а также в растворах полистирола в бензоле показано, что этот эффект можно использовать для изучения релаксационных процессов в растворах, имеющих область релаксации выше диапазона частот ультразвуковой установки.

В пятой главе приведены предложенный механизм релаксационного поглощения УЗ, оценка кинетических и термодинамических параметров реакции в растворах из ИК- и УЗ спектроскопических данных.

Из результатов исследования поглощения УЗ и ИК спектров поглощения растворов солей одно- и двухзарядных катионов следует, что релаксационное поглощение водных растворов ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов обусловлено нарушением под действием ультразвуковых волн равновесия



Высокочастотная область связана с диффузией ионов, а низкочастотная релаксация связана со вторым этапом реакции образования ионных

пар, т.е. с перестройкой гидратной оболочки ионов. Исследование водно-сахарозных растворов подтвердило эти предположения.

В водных растворах образуются ионные пары из гидратированных ионов. Если подразумевать под  $\sigma$  степень диссоциации этих ионных пар, то можно применить теорию химической релаксации к схеме:  $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$ .

Максимальное поглощение на длину волны  $(\alpha_p \lambda)_{\max}$  зависит от объемного эффекта реакции ( $\Delta V$ ), концентрации ( $C$ ) и степени диссоциации ионных пар:

$$(\alpha_p \lambda)_{\max} = \frac{\pi(\Delta V)^2 C}{2\beta_0 RT} F(\sigma), \quad (2)$$

где:  $F(\sigma) = (2 - \sigma)[\sigma(1 - \sigma)]$  для случая  $C_A = C_B$ ; и  $F(\sigma) = \sigma(1 - \sigma^2)/(1 - \sigma^2 + 2\sigma)$  для случая  $C_A = C_B/2$  или  $C_A = 2C_B$ ;  $\beta_0$  - адиабатическая сжимаемость растворителя.

При изменении  $\sigma$  от 0 до 0,588 для  $C_A = C_B$  и до 0,514 для  $C_A = 2C_B$  должно наблюдаться возрастание величины  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / C$  до максимального значения и при дальнейшем возрастании  $\sigma$  должен наблюдаться спад величины  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / C$  до нулевого значения. При увеличении концентрации соли степень ассоциации ионов увеличивается, а при повышении температуры степень диссоциации ионных пар растет. Из концентрационной зависимости  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / C$  можно оценить больше ли степень диссоциации ионных пар или меньше 0,5.

Так как теоретически невозможно определить  $\Delta V$ ,  $\sigma$  можно найти другим способом: измерение провести в широком интервале концентраций так, чтобы  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / C$  проходила через максимум. В точке максимума  $\sigma = \sigma_m$ . Если степень диссоциации ионных пар при заданной концентрации электролита меньше  $\sigma_m$ , то с ростом температуры величина  $(\alpha_p \lambda)_{\max} / \beta_0 T$  должна возрастать, а при  $\sigma > \sigma_m$  - должна убывать. Отсюда следует, что, измеряя скорость распространения и амплитудное значение коэффициента поглощения УЗ в широком интервале температур и концентраций электролита, можно определить степень диссоциации. Однако из-за трудностей, связанных с варьированием в водных растворах степени ассоциации ионов в широком интервале путем изменения концентрации и температуры, такой метод определения степени ассоциации не нашел применения.

В точке максимума можно определить величину

$$D(T) = \frac{(\alpha_p \lambda)_{\max}}{F(\sigma_m)} = \frac{\pi(\Delta V)^2 C}{2\beta_0 RT} \quad (3)$$

Для заданной температуры и концентрации сахарозы из соотношения  $F(\sigma) = (\alpha_p \lambda)_{\max} / D(T)$  можно определить величину  $F(\sigma)$ , затем  $\sigma$  и степень ассоциации  $1 - \sigma$ . Из значений  $D(T)$  можно определить объемный эффект реакции  $\Delta V$ .

Из всех исследованных растворов только в растворах ацетата калия в этаноле зависимость  $(\alpha_p \lambda)_{\max}$  от концентрации соли проходит через максимум. Для удобства вычислили значения  $L = [2(\alpha_p \lambda)_{\max} \beta_0 RT] / \pi C$ . Величина  $L$  в зависимости от концентрации соли проходит через максимум ( $\sigma_m = 0.59$ ), что позволило оценить объемный эффект реакции

$$(\Delta V)^2 = \frac{L \sigma_m (1 - \sigma_m)}{2 - \sigma_m}, \quad (4)$$

который оказался равным  $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Используя найденные значения  $\Delta V$ , оценили степень ассоциации сольватированных ионов ( $\delta$ ) в зависимости от концентрации. Увеличивая вязкость раствора можно варьировать степень ассоциации ионов в широком интервале так, чтобы  $(\alpha_p \lambda)_{\max}$  проходила через максимум. Анализ релаксационного поглощения УЗ в водно-сахарозных растворах солей двухзарядных катионов показал, что при неизменной концентрации растворенных солей с изменением концентрации сахарозы в растворе имеет место значительное изменение величины максимума поглощения на длину волны  $(\alpha_p \lambda)_{\max}$ . Это свидетельствует о значительном изменении степени ассоциации ионов в растворе.

При изменении концентрации сахарозы предполагается, что  $\Delta V$  остается неизменным. Далее, используя формулу (4), нами вычислено изменение объема при реакции  $I$ . Для водно-сахарозных растворов ацетатов кальция и бария оно оказалось равным  $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ , а для водно-сахарозного раствора ацетата свинца -  $33,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ . Для водных растворов ацетата кальция концентрации 0,8 моль/л нами вычислена степень ассоциации при 283 К; 293 К и 303 К, которая оказалась равной 0,13; 0,09 и 0,07 соответственно. При 293 К для концентрации 0,2; 0,4; 0,6 и 1 моль/л она оказалась равной 0,04; 0,06; 0,11 и 0,15. Максимальная ошибка в определении величины  $\sigma$  составляет 15%. Данный метод определения  $\sigma$  можно использовать для тех растворов электролитов, в которых наблюдаемое релаксационное поглощение обусловлено перемещением ионов.

По известным значениям степени диссоциации ионных пар и времени акустической релаксации  $\tau$  можно вычислить константу равновесия  $K$ , константы прямой  $k_{12}$  и обратной реакции  $k_{21}$ :

$$K = \frac{\sigma(1-\sigma)}{1-\sigma} C; \quad k_{12} = \frac{\sigma(1+\sigma)}{\tau(2\sigma-\sigma^2+1)} \quad \text{и} \quad k_{21} = \frac{k_{12}}{K},$$

где  $C$  - общая концентрация электролита. Для простоты при расчетах кинетических параметров коэффициент активности ионов предполагается равным единице. Вычисленные значения  $K$ ,  $k_{12}$  и  $k_{21}$  для водно-сахарозных растворов ацетата кальция приведены в таблицах 1 и 2. С ростом концентрации сахарозы константа прямой реакции уменьшается, а константа обратной реакции увеличивается, с повышением температуры обе константы возрастают. С ростом температуры константы скоростей  $k_{12}$  и  $k_{21}$  меняются сильнее, чем константа равновесия  $K$ .

Таблица 1

Значения степени диссоциации ионных пар  $\sigma$  и константы равновесия  $K$  (моль/л) для водно-сахарозных растворов ацетата кальция (0,8 моль/л)

T, K	293		303		313		323	
	$\sigma$	$K$	$\sigma$	$K$	$\sigma$	$K$	$\sigma$	$K$
0	0,80	5,76	0,81	6,17	0,82	6,63	0,83	7,15
5	0,75	4,20	0,77	4,74	0,78	5,27	0,80	5,76
10	0,70	3,17	0,72	4,54	0,74	3,95	0,76	4,60
20	0,54	1,45	0,65	1,74	0,61	2,01	0,64	2,33
30	0,45	0,90	0,48	1,09	0,52	1,32	0,55	1,51
40	0,33	0,67	0,40	0,82	0,45	1,00	0,49	1,20

Таблица 2

Вычисленные значения констант скоростей прямой  $k_{12}(10^8 \text{ с}^{-1})$  и обратной  $k_{21}(10^8 \text{ л/моль} \cdot \text{с})$  реакции для водно-сахарозных растворов ацетата кальция (0,8 моль/л)

T, K	293		303		313		323	
	$k_{12}$	$k_{21}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$k_{12}$	$k_{21}$	$k_{12}$	$k_{21}$
0	2,7	0,5	3,3	0,5	4,0	0,6	4,8	0,7
5	2,4	0,6	2,9	0,6	3,6	0,7	4,4	0,8
10	2,1	0,7	2,6	0,7	3,2	0,8	3,9	0,9
20	1,3	0,9	1,8	1,0	2,3	1,1	2,9	1,3
30	0,9	1,0	1,3	1,2	1,8	1,3	2,3	1,5
40	0,6	1,3	1,0	1,3	1,4	1,5	2,0	1,6

По температурной зависимости констант прямой и обратной реакции и константы равновесия нами были вычислены соответствующие изменения энтальпии и энтропия активации, а также энергия Гиббса по формулам:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right),$$

$$k_{12} = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_1}{R}\right) \quad k_{21} = \frac{\kappa T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_2}{R}\right); \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Результаты вычисления этих величин для водно-сахарозного раствора ацетата кальция приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены значения кажущейся энтропии и энтальпии активации  $\Delta S_k$  и  $\Delta H_k$ , вычисленные из температурной зависимости времени акустической релаксации по формуле:

$$\tau^{-1} = \frac{\kappa T}{2\pi h} \exp\left(\frac{\Delta S_k}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_k}{RT}\right).$$

Таблица 3

Значения энтропии, энтальпии и свободной энергии активации прямой и обратной реакции (кДж/моль) для водно-сахарозных растворов ацетата кальция (0,8 моль/л) ( $T=298\text{K}$ )

C, %	0	5	10	20	30	40
$\Delta H_1$	11,8	13,5	15,0	18,0	21,9	26,2
$\Delta H_2$	4,9	5,1	5,5	6,2	8,3	10,4
$\Delta H$	6,9	8,4	9,5	11,8	13,5	15,8
$\Delta H_k$	10,9	11,3	11,7	13,0	15,1	16,7
$-T\Delta S_1$	12,6	11,2	10,1	8,0	5,1	1,6
$-T\Delta S_2$	13,9	13,4	12,6	11,1	8,7	6,7
$T\Delta S$	1,3	2,2	2,5	3,1	3,6	5,1
$-T\Delta S_k$	15,4	15,0	14,7	13,9	12,1	10,8
$\Delta G_1$	24,4	24,8	25,1	26,1	27,0	27,8
$\Delta G_2$	18,9	18,6	18,1	17,4	17,1	17,0
$\Delta G$	5,5	6,2	7,0	8,7	9,9	10,8
$\Delta G_k$	26,3	26,3	26,4	26,9	27,2	27,5

Увеличение концентрации сахарозы приводит к значительному изменению энтальпии и энтропии системы по сравнению с энергией Гиббса.

Таким образом, для определения термодинамических характеристик реакции изучение температурных зависимостей констант равновесия и констант скоростей прямой и обратной реакции имеет первостепенное значение.

Используя теорию Бьеррума и предполагая, что энергия взаимодействий сольватированных ионов в растворе равна энергии активации, найденной нами из температурной зависимости времени релаксации, а также величины степени ассоциации ионов в растворе, нами оценены расстояние максимального сближения сольватированных ионов ( $a$ ) при образовании ионных пар в растворах электролитов и величина диэлектрической проницаемости среды вблизи ионов. Найденное расстояние между ионами в ионной паре совпадает с суммой радиусов ионов в растворе и двух диаметров молекулы

растворителя. Эти данные косвенно подтверждают справедливость предложенного механизма релаксационного поглощения.

Наблюдаемые спектроскопические проявления межмолекулярных и ион-молекулярных взаимодействий, реализующихся в среде ДМСО при растворении ацетатов лития, магния и цинка, дали возможность оценить сольватные числа катионов, концентрацию свободных анионов и анионов, входящих в состав ионных пар и ионных тройников.

В настоящее время наиболее удачной моделью жидкой воды следует считать модель с заполнением пустот в льдоподобном каркасе. Наличие ионов в водных растворах электролитов приводит к существенным изменениям структуры воды. Поэтому исследование адиабатической сжимаемости этих растворов дает возможность лучше понять влияние ионов на структуру воды. С этой целью измерены скорость распространения УЗ и плотность водных растворов ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов в широкой области концентраций и температур.

Согласно теории Дебая, зависимость относительного изменения адиабатической сжимаемости раствора от концентрации соли  $C$  (моль/л) выражается следующей формулой:

$$(\beta - \beta_0)/\beta_0 = -67,72 \cdot 10^{-20} r_0^2 C, \quad (5)$$

где:  $\beta, \beta_0$  - соответственно адиабатическая сжимаемость раствора и воды;  $r_0$  - эффективный радиус, определяемый соотношением

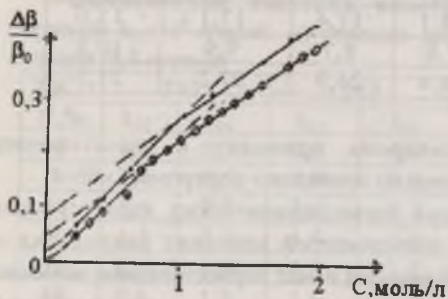


Рис.6. Зависимость  $(\beta, \beta_0)/\beta_0$  от концентрации соли для растворов сульфатов магния (•) и кадмия (○) при  $T=293$  К.

прямой к другой. Каждой из этих прямых соответствует определенное значение адиабатической сжимаемости воды  $(\beta_0, \beta'_0)$ .

$$r_0^2 = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\epsilon_0(\epsilon - 1) z^2 e^2}{2\epsilon^2 P_0}, \quad (6)$$

где:  $z$  - кратность заряда иона;  $e$  - заряд электрона;  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная среды;  $P_0 = 6,8 \cdot 10^9$  Па - «характеристическое давление» для воды, выше которому сжимаемость изменяется уже незначительно.

Зависимость  $\Delta\beta/\beta_0$  от  $C$  состоит из двух или более прямых. Для каждой соли при определенной концентрации ( $C_n$ ) осуществляется переход от одной

На рис.6 в качестве примера приведена зависимость  $(\beta - \beta_0)/\beta_0$  от  $C$  для водных растворов сульфатов магния и кадмия при температуре 293 К. В табл.4 приведены значения  $C_n$  (моль/л) и  $\beta'_0/\beta_0$  для водных растворов ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов.

Таблица 4

Значения  $C_n$  (моль/л) и  $\beta'_0/\beta_0$  для водных растворов ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов при  $T=293$  К

Соль	$C_n$	$\beta'_0/\beta_0$	Соль	$C_n$	$\beta'_0/\beta_0$	Соль	$C_n$	$\beta'_0/\beta_0$
$\text{CH}_3\text{COOLi}$	0,3	0,976						
$\text{CH}_3\text{COONa}$	0,5	0,980						
$\text{CH}_3\text{COOK}$	0,56	0,960						
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,35	0,983	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,92	0,879	$\text{MgSO}_4$	1,00	0,995
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,2	0,985	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,92	0,890			
			$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,00	0,912			
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,1	0,983						
	0,5	0,931						
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,15	0,973						
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0,1	0,991				$\text{NiSO}_4$	0,5	0,92
			$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1,2	0,868	$\text{CdSO}_4$	0,7	0,95
			$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1,0	0,868	$\text{ZnSO}_4$	1,3	0,90
						$\text{MnSO}_4$	0,9	0,935
							0,2	0,983

Как видно из табл. 4, под действием ионов адиабатическая сжимаемость

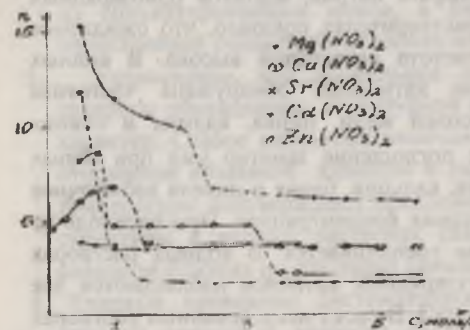


Рис.7. Зависимость числа гидратации в водных растворах нитратов двухзарядных катионов от концентрации соли с учетом изменения адиабатической сжимаемости воды при 293 К.

воды уменьшается. За изменение сжимаемости раствора с концентрацией в основном ответственны гидратация и влияние ионов на свободную воду. Хотя вклад последнего фактора мал по сравнению с гидратацией, нам удалось экспериментально наблюдать и оценить изменение адиабатической сжимаемости воды под влиянием ионов. Из наклона зависимости  $\Delta\beta/\beta_0$  от концентрации соли вычислили эффективный радиус катиона ( $r_0$ ), а по графику зависимости  $\epsilon$  от  $r$  по теории Лейллера определили  $\epsilon$ . По этим значениям  $r_0$  и  $\epsilon$  вычислили

электрострикционное давление  $P_s$ , создаваемое ионом на расстоянии  $r_0$ . С увеличением  $r_0$  значение  $P_s$  уменьшается.

Число гидратированных молекул воды, приходящихся на одну молекулу соли, вычисляли с помощью формулы

$$n = \frac{\rho - \rho_0(\beta / \beta_0) - CM \cdot 10^3}{CM_0 \cdot 10^3}, \quad (7)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$ ,  $\beta$  и  $\beta_0$  - соответственно плотность и адиабатическая сжимаемость раствора и воды, а  $M$  и  $M_0$  - молярная масса соли и воды. При расчете числа гидратации учитывалось изменение адиабатической сжимаемости воды. Выявлено, что числа гидратации с увеличением концентрации соли уменьшаются ступенчато, т.е. в определенных интервалах концентрации соли остаются постоянным (рис.7), а по мере роста температуры при всех концентрациях несколько уменьшаются. Сравнение значений чисел гидратации для одного и того же катиона, но различных анионов показывает, что нужно учитывать и гидратацию анионов.

### Основные результаты и выводы

1. Выявлены общие закономерности поглощения УЗ в водных растворах ацетатов, нитратов и сульфатов одно- и двухзарядных катионов. Во всех исследованных водных растворах солей однозарядных катионов квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты сохраняется в исследованном интервале частот, концентраций и температур. Исследование водного раствора сульфата натрия, ацетатов однозарядных катионов в гидроксилсодержащих растворителях показало, что ожидаемое избыточное поглощение мало, а частота релаксации высока. В водных растворах солей с двухзарядными катионами обнаружена частотная зависимость величины  $\alpha f^{-2}$ . Для солей меди, цинка, кадмия и свинца характерно то, что релаксационное поглощение заметно уже при малых концентрациях. Для солей же магния, кальция, бария и никеля избыточное поглощение заметно только при высоких концентрациях. При переходе от магния к барию частота релаксации увеличивается. В водных растворах ацетата кобальта и сульфатов двухзарядных катионов наблюдаются две области релаксационного поглощения УЗ. Во всех исследованных растворах частота релаксации с повышением температуры смещается в сторону высоких частот. Величина  $(\alpha_r \lambda)_{\max}$  с повышением температуры и концентрации для одних растворов увеличивается, а для других растворов уменьшается.
2. На основе спектроскопических проявлений ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий проведена идентификация типов ионных

ассоциатов, образующихся в исследованных растворах. Показано, что в водных растворах ацетатов и сульфатов существуют свободные гидратированные ионы и ионные пары, образованные из гидратированных ионов, в водных растворах нитратов - свободные гидратированные ионы и внешнесферные комплексы, а в концентрированных растворах еще и ионные пары, образованные из гидратированных ионов.

3. Найдены спектроскопические проявления взаимодействий одно- и двухзарядных катионов с ацетат анионом и молекулой растворителя в среде ДМСО. Показано, что образование ионных ассоциатов в ДАР существенно зависит от соотношения электронодонорных способностей его молекул и анионов; анионы образуют контактные ионные пары с катионами в том случае, когда их электронодонорная способность выше электронодонорной способности молекул растворителя, а в противном случае - сольваторазделенные ионные пары. Определены числа сольватации катионов  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  в среде ДМСО и выявлен характер зависимости ассоциации в ней ионов от природы катиона. Получены зависимости концентраций свободных анионов и анионов в ионных ассоциатах от концентрации растворенных солей.
4. Показано, что высокочастотное релаксационное поглощение УЗ в исследованном интервале частот в водных и спиртовых растворах электролитов обусловлено нарушением под действием УЗ равновесия между свободными сольватированными ионами и ионными парами, образованными из сольватированных ионов, а низкочастотная релаксация связана с перестройкой сольватных оболочек ионов при образовании ионных пар.
5. Установлено, что аномальное поглощение УЗ в водных растворах сахарозы обусловлено структурной релаксацией, имеющей диффузионный характер. Слабое изменение величины  $\alpha \cdot f^{-2}$  от частоты и независимость отношения объемной вязкости к сдвиговой вязкости от концентрации и температуры подтверждают предложенный механизм. Процесс перестройки структуры в водных растворах сахарозы, вероятнее всего, описывается спектром близких по значению времён релаксации.
6. Впервые проведены систематические экспериментальные исследования влияния сдвиговой вязкости раствора на акустические релаксационные параметры. Обнаружено, что с увеличением сдвиговой вязкости раствора, варьируемого изменением концентрации сахарозы или полистирола, время релаксации, связанное с перемещением ионов или молекул, возрастает. На примере водных растворов ацетата бария, нитрата меди, а также растворов полистирола в бензоле показано, что этот эффект можно использовать для изучения релаксационных процессов в растворах, имеющих область

релаксации выше диапазона ультразвуковой установки. Для релаксационных процессов, не связанных с перемещением частиц, время релаксации не зависит от вязкости раствора.

7. Впервые обнаружены и исследованы акустические проявления гидролиза метафосфорной кислоты. В свежеприготовленном 40% водном растворе при  $T = 293\text{K}$  наблюдается релаксационное поглощение УЗ с частотой релаксации 47,5 МГц. По истечению времени избыточное поглощение уменьшается, скорость УЗ возрастает, сдвиговая вязкость уменьшается, а частота релаксации остается постоянной. Предложен механизм наблюдаемого релаксационного процесса.
8. Обнаружено и проведено исследование релаксационного поглощения УЗ в растворах нитратов лития и кальция в ацетоне. Возможность релаксационного поглощения УЗ в этих растворах была предположена на основе данных о структуре раствора по ИК-спектроскопическим исследованиям.
9. Предложена методика определения степени ассоциации гидратированных ионов, констант прямой и обратной реакции образования и распада ионных пар, константы равновесия в растворах электролитов в широком интервале концентраций и температур по акустическим данным.
10. Показано, что зависимость  $(\beta - \beta_0)/\beta_0$  от концентрации соли состоит из двух или более прямых. Для каждой соли при определенной концентрации осуществляется переход от одной прямой к другой. Каждой из этих прямых соответствует определенное значение адиабатической сжимаемости воды. Таким образом, нам удалось экспериментально наблюдать и оценить изменение адиабатической сжимаемости воды под действием ионов. При расчете числа гидратации учитывалось изменение адиабатической сжимаемости воды. Выявлено, что число гидратации с увеличением концентрации соли уменьшается ступенчато, т.е. в определенных интервалах концентрации соли остаётся постоянным, а по мере роста температуры при всех концентрациях несколько уменьшается.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Низомов З., Шакиров О. Влияние сдвиговой вязкости раствора на величину энергии активации релаксационного процесса. //Физика жидкостей и растворов. Вып. 1.-Душанбе: Изд-во ТГУ.-1977.-С.91-96.
2. Низомов З., Шакиров О. Исследование акустических параметров ацетата бария в вязких растворах. //Физика жидкостей и растворов. Вып. 2. – Душанбе: Изд-во ДГПИ.- 1978. -С. 53-57.

3. Низомов З., Шакиров О. О степени ассоциации и поглощении ультразвуковых волн в растворах двухвалентных ацетатов. //Физика жидкостей и растворов. Вып. 3. -Душанбе: Изд-во ТГУ.-1979.-С.42-46.
4. Низомов З. О механизме акустической релаксации в водном растворе ацетата кальция. //Воздействие излучения на вещество. – Душанбе: Изд-во ТГУ.-1982.-С.62-64,
5. Низомов З. Определение термодинамических характеристик водных растворов ацетатных солей акустическим методом. //Там же. - С.65-69.
6. Низомов З., Шакиров О. Определение кинетических параметров реакции в растворах электролитов по акустическим данным. //Докл. АН Тадж. ССР.- 1987.-Т.30.- №7.-С.430-432.
7. Низомов З., Акрамова М., Шакиров О. Особенности релаксационных процессов в водных растворах ацетатов цинка, кадмия и свинца. //Докл. АН Тадж. ССР.-1987.-Т.30.- №8.-С.496-498.
8. Бердиев З., Курбоналиев М.К., Низомов З. Акустические свойства вискозного шелка в напряженном состоянии. //Докл. АН Тадж. ССР. -1989.- Т.32.- №11. -С. 743-745.
9. Низомов З. Акустическая релаксация и структура ионных ассоциатов в растворах ацетатов одно- и двухзарядных катионов. //Межчастичные взаимодействия в растворах: Материалы выезд. науч. сессии Всесоюз. семинара по химии неводных растворов. – Иваново-Душанбе.- 1994.- С. 29-41.
10. Низомов З., Акрамова М., Джамолов М., Шакиров О. Ассоциация ионов в растворах и ее проявление в поглощении ультразвуковых волн. //Там же. -С. 117-121.
11. Низомов З., Шакиров О. Сольватация и ассоциация ионов в растворах нитрата кальция в ацетоне по акустическим данным. //Вопросы физико-химических свойств веществ. Межвуз. научн. сборник. Вып. 1.-Душанбе: Сино.- 1992.-С.5-9.
12. Икрамов М., Низомов З., Шакиров О. Акустическое проявление гидролиза метафосфорной кислоты. //Там же. - С. 144 – 148.
13. Низомов З. Перельгин И.С. Ион - молекулярные и ион - ионные взаимодействия в растворах ацетатов лития и цинка в диметилсульфоксиде. //Координационные соединения и аспекты их применения. Вып. 1. Часть 1. – Душанбе: Сино.- 1993.-С. 77-82.
14. Низомов З. Механизмы акустической релаксации в растворах ацетатов одно- и двухзарядных катионов. //Научные достижения в области физики и химии. Вып. 1.- Душанбе: Сино.- 1994.- С. 28-51.
15. Низомов З., Нарзиев Б.Н. ИК - спектроскопическое исследование строения водных растворов нитратов одно- и двухзарядных катионов. //Вопросы физико-химических свойств веществ. Вып.2.-Душанбе: Сино.-1995.- С.16-25.



16. Низомов З. ИК-спектроскопическое исследование водных растворов ацетатов одно- и двухзарядных катионов. // Там же. - С. 266-272.
17. Низомов З., Шакиров О. Природа аномального поглощения ультразвука в водных растворах сахарозы. // Вопросы физико-химических свойств веществ. Межвузов. науч. сб. Вып 3. - Душанбе: Сино. - 1998. - С. 36-38.
18. Низомов З., Джамолов М., Шакиров О. Влияние природы растворителя на акустические свойства растворов ацетата цинка. // Там же. - С.33-35.
19. Низомов З., Шакиров О. Определение степени ассоциации ионов в водных растворах электролитов акустическим методом. // Вестник Таджикской академии наук высшей школы (ТАНВШ). - №2(6). - 1999. - С.47-52.
20. Акрамов М.Б., Низомов З., Норматов А.Н., Олимов А. О механизме акустической релаксации в растворах полистирола. // Координационные соединения и аспекты их применения. Межведомственный научн. сб. Вып.3.- Душанбе: Сино. - 1999. - С.31-38.
21. Низомов З. Оценка расстояния максимального сближения ионов при образовании ионных пар в водных растворах электролитов по акустическим данным. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 1999. - Т.42. - №12. - С. 42-46.
22. Низомов З., Шакиров О. Влияние вязкости на время акустической релаксации растворов ацетатов кальция и бария. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 1999. - Т.42. - №12. - С.47-52.
23. Низомов З. О механизме акустической релаксации в водных растворах ацетата кальция. // Физика систем с коллективным взаимодействием. Вып. 1. - Душанбе: Сино. - 1999. - С.30-35.
24. Низомов З., Шакиров О., Олимов А., Гулов Б. Акустические исследования водных и водно-сахарозных растворов нитрата кальция. // Там же. - С.58-60.
25. Низомов З., Шакиров О. Определение кинетических и термодинамических параметров реакции в растворах электролитов по акустическим данным. // Вестник Киевского госуниверситета. Серия: Физико-математические науки. - 2000. - Вып. 3. - С. 462-467.
26. Низомов З., Нарзиев Б.Н., Олимов А. Строение водных растворов нитратов одно- и двухзарядных катионов по данным ИК-спектроскопии. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2001. - Т.44. - №1-2. - С.46-50.
27. Низомов З., Сальникова А.И. Межчастичные взаимодействия в водных растворах сульфатов по данным ИК-спектроскопии. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2001. - Т.44. - №1-2. - С.76-80.
28. Низомов З., Джамолов М., Олимов А., Шакиров О. Взаимодействия анионов с молекулами растворителя по значениям вязкости растворов. // Вестник университета. Научный журнал. Сер. естественные науки. - 2001. - №1(5). - С.41-43.

29. Низомов З., Джамолов М., Шакиров О. Особенности поглощения ультразвука в растворах ацетатов однозарядных катионов в гидроксилсодержащих растворителях. // Там же. - 2001. - №1(5). - С.47-50.
30. Низомов З. Влияние вязкости раствора на время акустической релаксации водных растворов ацетата свинца. // Вестник Таджикского государственного педагогического университета (серия естест. науки). - 2001. - №3. - С. 20-23.
31. Низомов З., Олимов А., Салахутдинов М.И. Определение чисел гидратации катионов в водных растворах нитратных солей по ультразвуковым данным. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2001. - Т.44. - № 9-10. - С. 58-62.
32. Низомов З., Шакиров О., Олимов А. О возможности изучения ассоциации ионов в неводных растворах электролитов методом ультраакустики. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2001. - Т. 44. - № 9-10. - С. 29-32.
33. Низомов З. ИК - спектроскопическое исследование межчастичных взаимодействий в водных растворах сульфатов одно - и двухзарядных катионов. // Материалы научного симпозиума «Актуальные проблемы спектроскопии водородной связи». Душанбе: Сино. - 2002. - С. 69-74.
34. Акрамов М.Б., Низомов З. Молекулярные механизмы акустической релаксации в растворах полистирола. // Там же. - С. 119-124.
35. Низомов З. О механизме акустической релаксации в растворах ацетата калия в этаноле. // Вестник национального университета (ТГНУ). Научный журнал. Сер. физика и математика. - 2002. - №5 (14). - С. 63-66.
36. Низомов З., Шакиров О., Олимов А. О влиянии фонового электролита на поглощение ультразвуковых волн в водном растворе ацетата кальция. // Там же. - 2002. - №5 (14). - С. 45-48.
37. Низомов З., Шакиров О., Олимов А., Асоев Р.Ш. О механизме акустической релаксации в растворах нитратов лития и кальция в ацетоне. // Материалы междунар. конф. по современным проблемам физико-механических свойств конденсированных сред. - Худжанд: Изд-во ХГУ. - 2002. - С. 155-160.
38. Низомов З., Олимов А., Салахутдинов М.И. О механизме релаксационного поглощения УЗ водными растворами нитратов одно - и двухзарядных катионов. // Докл. АН Республики Таджикистан. - 2002. - Т. 45. - № 9. - С. 84-90.
39. Низомов З. Оценка чисел гидратации и эффективный радиус катионов в водных растворах ацетатных солей по акустическим данным. // Материалы междунар. конф. «Старение и стабилизация полимеров». - Душанбе: Сино. - 2002. - С. 102-104.
40. Низомов З., Шакиров О.Ш., Икромов М. Механизм акустической релаксации в водных растворах сульфатов двухзарядных катионов. // Вестник национального университета (ТГНУ). Научный журнал. Сер. естественных наук. - 2003. - №4 (18). - С. 66-69.