

Э. Н. СУЛЕЙМЕНОВ

СТРУКТУРА ЖИДКИХ СИСТЕМ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

(Представлена академиком НАН РК Е. И. Пономаровой)

Представлены основные результаты многолетних фундаментальных исследований в области химии и физической химии жидких систем. Показана связь между структурой жидкости и ее электропроводностью. Эмпирически установлено, что самопроизвольная электролитическая диссоциация при переходе твердого в жидкое состояние не имеет места.

В условиях значительного изменения качества минерального сырья, используемого в металлургии, с повышением требований к экономике металлургических процессов и охране окружающей среды реалистические представления о структуре, а во многих случаях, и микроструктуре конденсированных систем становятся необходимым условием для создания инновационных технологий. Особое значение эти представ-

ления и понимание особенностей влияния микроструктуры на формирование свойств макросистем имеют в настоящее время для использования нанотехнологий не только в специфических целях, но и распространения нанотехнологий на широкий круг производства различных материалов.

Создатели и разработчики существующих в металлургии и химии технологий в большом количестве случаев опирались на термодинамические

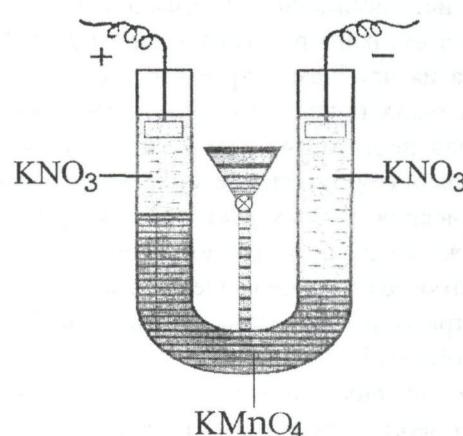
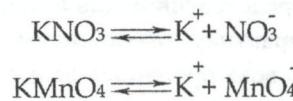
закономерности химических процессов. В настоящее время при создании новой, особенно, высококомпьютерной техники становится очевидным, что далеко недостаточно отработаны фундаментальные основы в такой актуальной области естествознания, как соотношение влияния различных типов энергии (тепловая, электрическая, энергия света и др.) на химические реакции и структурные преобразования в конденсированных системах. Фундаментальные исследования в этой области в известной степени тормозятся отсутствием четко обоснованных понятий о многих химических системах и агрегатных состояниях веществ. Одним из примеров создавшегося положения служит теория жидкого состояния. В ноябре 1960 года на I Всесоюзном совещании по физической химии расплавленных солей и шлаков академик А.Н. Фрумкин говорил: «...само строение высокотемпературных систем гораздо менее исследовано, чем строение водных растворов, и изучение его является очень интересной задачей, а также необходимой предпосылкой для построения общей теории жидкого состояния». Член-корреспондент АН СССР Я.И. Герасимов подчеркнул: «Участники конференции... справедливо полагают, что одна из важнейших проблем физики и химии – проблема растворов, т.е. теория растворов может быть разрешена только путем всемерного развития... молекулярно-статистической и термодинамической теории отдельных классов растворов». Теперь исследования по установлению принципов формирования жидкости переживают новый виток в корреляции взглядов на микроструктуру водных растворов и высокотемпературных расплавов, например [1].

Существующие теоретические положения о жидкости позволяют обходить многие трудности, особенно в физике, в представлениях о взаимодействии физических тел и продолжать исследования, плодотворность которых ставится под сомнение современной наукой [2]. Эти представления о жидкости создают неразрешимые противоречия в современной фундаментальной науке в пояснении транспортных свойств конденсированных систем, особенно в части передачи различных видов энергии и механизма транспорта вещества (атомов, молекул, групп атомов или молекул и т.п.). Такое положение дел не способствует развитию научной базы для технологий, в частности, основанных на промотировании резо-

нансных явлений в конденсированных системах при использовании колебательных и импульсных воздействий. Поэтому в настоящее время наибольший интерес у многих исследователей в мире вызывает вопрос о микроструктуре неорганических водных растворов [3]. Особенно этот интерес повысился в связи с попытками использовать нанотехнологии для совершенствования конструкционных материалов различного назначения [4].

Дискуссия о строении неорганических водных растворов не прекращается уже более ста лет. Официальная точка зрения на природу этих растворов была сформирована в начале XX века, когда Нобелевскую премию по химии за 1903 год получил выдающийся шведский ученый Сванте Аррениус. Премия была ему присуждена «..за его услуги, которые он оказал развитию химии своей электролитической теорией диссоциации» (1903 to Professor S. Arrhenius, Stockholm, for the services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation). Его теория была поддержана Нернштром и Тубандтом. Ими были поставлены эксперименты, которые, по их мнению, наглядно показали правомочность научных положений теории Аррениуса. Это и послужило основанием считать теорию Аррениуса научным фактом, а не предположением.

Опыт Нернштром по обоснованию самопроизвольной электролитической диссоциации молекул вещества при переходе в водный раствор выглядел следующим образом.



Нернст рассуждал так. Раствор KNO_3 бесцветен, следовательно, катионы и анионы раствор не окрашивают. Раствор $KMnO_4$ имеет розовый цвет, следовательно, причина окраски анионы MnO_4^- . При включении разности потенциалов розовая окраска смещается в сторону положительного электрода. Ясно, что движутся анионы. Однако, если предположить, что молекулы $KMnO_4$ не диссоциированы, то следует вывод: к электроду движется весь раствор $KMnO_4$. Очевидно, что Нернст допустил логическую ошибку, которую повторяют уже на протяжении более ста лет.

Со временем теория Аррениуса превратилась в официальную научную точку зрения, и стала называться «теорией электролитической диссоциации». Безусловно, теория С. Аррениуса, выдающегося ученого-химика, оказала значительное влияние на развитие технологий, особенно технологий, использующих процесс электролиза. Технологии получили возможность организовать сравнительно дешевое производство металлического алюминия, металлического натрия, галлия и других металлов; организовать эффективную очистку меди, никеля и т.п. Успех этой теории в немалой степени был обусловлен наличием высококачественного минерального сырья.

С ухудшением минерально-сырьевой базы металлургии, полная драматизма борьба научных идей вокруг вопроса о жидкости переросла, в частности для металлургов Казахстана, из области научной в область чисто практическую. Существующие в мировой науке фундаментальные представления давно перестали удовлетворять практику. Такую ситуацию в середине прошлого века предвидел выдающийся Казахстанский ученый-металлург академик Виктор Дмитриевич Пономарев, который предложил свою теорию диссолюционной пептизации в развитие взглядов великого русского ученого Д.И. Менделеева на проблему строения жидкости. Эта теория была призвана обосновать механизм перехода неорганических веществ в водные растворы и формирование микроструктуры неорганических водных растворов. Теория была предложена с целью создания научных основ для разработки технологии выщелачивания бокситов концентрированными растворами щелочи (Байер – гидрохимия) [5].

Для экспериментального обоснования теории диссолюционной пептизации нами был поставлен

ряд экспериментов, результаты которых показывают на необязательность электролитической диссоциации для пояснения транспортных и других свойств электролитов при наложении разности потенциалов. В частности было обнаружено явление коагервации оксидных расплавов (электролитов по оценке школы Бокриса [6]) под воздействием переменных электромагнитных полей и наглядно продемонстрировано движение одной жидкости относительно другой в расплаве [7].

В Институте metallurgии и обогащения был выполнен ряд других экспериментов. В частности д.т.н. Бахтаевым Ш.А. была создана установка для определения электропроводности неорганических водных растворов, которая обеспечивала короткий импульс электрического тока величиной 1 наносекунду. В научной литературе существует мнение, что такой импульс обеспечивает замер «истинной» электропроводности жидкости. Однако, оказалось, что импульсное воздействие даже с таким коротким импульсом (а, может быть, благодаря ему) приводит к декомпозиции ряда неорганических водных растворов. Т.е., было экспериментально показано несответствие теоретического положения в электрорхимии реальному влиянию электрического тока на неорганические водные растворы. В связи с этим нами исследовалась электропроводность неорганических водных растворов (синтетические алюминатные растворы, растворы глиноземного производства, щелочные растворы) и оксидных расплавов, которые в современной научной литературе рассматриваются в качестве электролитов, в зависимости от характеристик электрического тока. Ниже показаны результаты исследований электропроводности и сопротивления синтетических алюминатных растворов (250 г/л Na_2O и $d_k = 1,7$) в зависимости от силы тока, частоты электрического тока и температуры.

Ниже приведены данные по изменению сопротивления алюминатных растворов в зависимости от силы тока при двухэлектродной схеме измерения:

$J, \text{ mA}$	1	2	6	10	20	40	70	100	150
$R, \text{ ом}$	36	36,7	37,5	33	30	21	14,6	13	11,3

При дальнейшем увеличении силы тока до 500 мА сопротивление раствора снизилось до 9,5 ом. Переход сопротивления через максимум говорит не в пользу континуальных теорий

строения раствора. Причем наблюдается очевидная аналогия зависимости электросопротивления растворов от их концентрации. Последняя широко представлена в научной литературе.

Электропроводность алюминатных растворов в зависимости от частоты тока и температуры

Частота тока, Гц	Температура, °С		
	25	50	70
	Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot 10^{-2}$		
20	4,5	7,6	4,8
30	5,7	10,0	6,5
40	5,6	12,1	7,1
50	5,9	13,5	7,5
60	6,2	13,5	7,3
70	6,6	13,5	8,0
80	6,7	14,4	8,2
90	7,1	14,7	8,4
100	7,4	15,1	8,7
120	7,9	16,7	9,2
140	8,6	17,2	8,9
160	9,3	17,6	9,3
180	9,6	18,1	9,9
200	9,7	18,1	10,0
250	10,0	20,0	11,3
300	10,2	21,8	12,5
400	10,3	24,3	14,0

Как видно из таблицы, увеличение электропроводности при увеличении частоты тока может достигать 2-4 раз. Наблюдается пересечение данных для 25 и 70 °С при 160 Гц и расхождение в темпе роста электропроводности с увеличением частоты. Показания для температуры 50 °С значительно отличаются от других. В данном случае в два раза. Т.е., что в этих растворах электрический ток вызывает процессы аналогичные процессам в оксидных расплавах. Из-за редакционных ограничений проведем только пример возможности «управления» электропроводностью оксидных расплавов. Что возможно при использовании нестационарных электромагнитных полей, которые резко изменяют показания электропроводности расплавов оксидных систем и промышленных шлаков. Слева представлена часть диаграммной ленты потенциометра КСП-4, с фиксированными изменениями температуры и электропроводности.

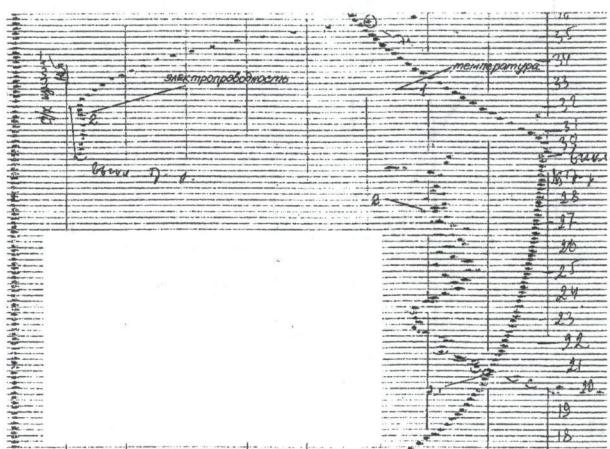
Величина температуры растет слева направо, величина электропроводности справа налево. Видно, что с ростом температуры под влиянием переменного электромагнитного поля электропро-

водность шлака (эксперимент со шлаком электроплавки медных концентратов ДГМК) сначала увеличивается, затем несколько падает и колеблется в небольших пределах. При прекращении действия электромагнитного поля электропроводность скачком увеличивается на значительную величину и затем снижается с понижением температуры. Комплексом исследований было показано, что электромагнитные поля, также как и механические колебания, могут приводить к коагуляции оксидных и шлаковых расплавов.

В дополнение к многочисленным косвенным экспериментальным данным в Институте металлургии и обогащения НАН РК был поставлен прямой и наглядный эксперимент [8] по определению состава элементов микроструктуры неметаллических водных растворов на примере водного раствора оксида ванадия-5.

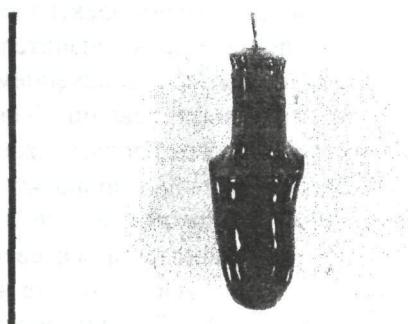
В данном эксперименте использовались растворы оксида ванадия-5 в диапазоне концентраций от 0,11 до 10 г/л. При проведении экспериментов использовались зонды, выполненные из меди, железа, алюминия, титана, дерева, ткани и других материалов. При погружении зондов в раствор наблюдалось явление самопроизвольного образования ванадиевых мезогелей (гели не образовывались только на шнурках из шелка). Кинетика образования геля регистрировалась гравиметрически.

Как видно из фотографии, приведенной ниже, по внешнему виду гели представляют собой темно-коричневые непрозрачные образования, имеющие консистенцию затвердевшего студня и повторяющие форму зонда. Электрохимические и некоторые другие свойства гелей опубликованы в печати (например, [9]). В частности, показано, что наложение разности потенциалов на гель



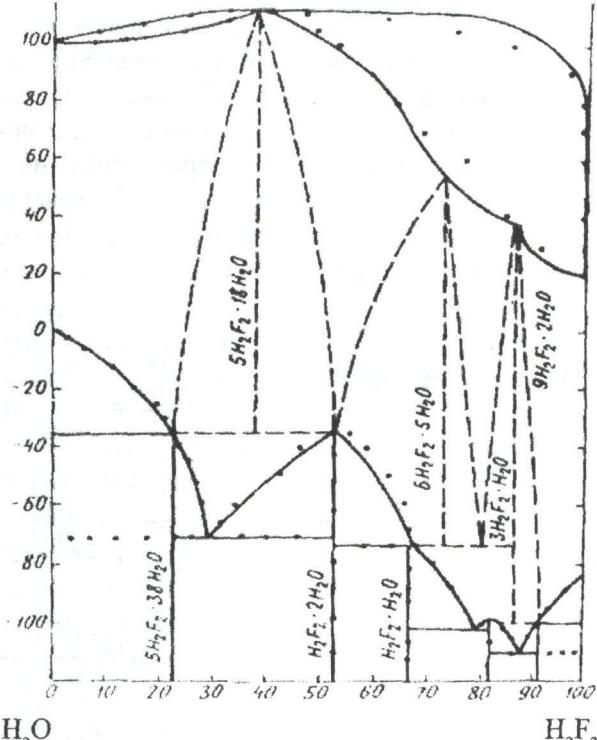
приводит к его обезвоживанию с показателями сравнимыми с сушкой.

Химический состав геля описывается формулой $12\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 480\text{H}_2\text{O}$ [5].



Т.е., теория диссолюционной пептизации В. Д. Пономарева была подтверждена экспериментально. Из этого прямого эксперимента очевидно, что в неорганических водных растворах сольватируются не ионы, на которые диссоциированы перешедшие в водный раствор молекулы, а сами молекулы растворенного вещества [9].

В дополнение к массиву экспериментальных данных различного характера с различными химическими объектами к.т.н. Огородниковым Ю.И. был выполнен анализ ряда диаграмм состояния «химическое соединение-вода» с помощью классических уравнений термодинамики (см. диаграмму).



При анализе диаграммы $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, в частности для описания линии ликвидуса использовалось уравнение Лешателье. Как очевидно из диаграммы, экспериментальные данные (точки на диаграмме) практически идеально совпадают с расчетными (сплошные линии на диаграмме). Однако имеется одно весьма примечательное условие: при использовании уравнения Лешателье формула фтористоводородной кислоты (т.е., ее молекулярная масса) должна выглядеть как H_2F_2 .

Если структура фтористоводородной кислоты отвечает формуле H_2F_2 , то становится понятной ее высокая химическая активность и отличие химических свойств этой кислоты от аналогичных химических соединений. Приведенный пример анализа диаграмм состояния дает основание для коррекции ряда диаграмм, в том числе для пояснения отклонений в обработке экспериментальных данных от классических уравнений и т.д. и т.п.

Рассмотрение всего комплекса проведенных нами фундаментальных исследований, результаты косвенных и прямых экспериментов по установлению принципа формирования микроструктуры электролитов и способа передачи электрического тока через электролиты свидетельствуют о невозможности самопроизвольной электролитической диссоциации (по Аррениусу) при переходе неорганических соединений в растворы и расплавы, иными словами, при фазовом переходе первого рода. Из этого следует вывод, что электролитическая диссоциация есть собственно электролиз, т.е. деструкция молекул под влиянием электрической энергии.

В результате проведенных нами фундаментальных исследованиях в течение нескольких десятилетий мы убедились в больших практических возможностях, которые связаны с изменением подходов к оценке микроструктуры материалов и строению макроструктур. Нами был предложен ряд технических решений и технологий, которые будут способствовать сокращению числа технологических операций в металлургии.

Основной вывод: раз все виды диссоциации молекул на составляющие является результатом воздействия энергии, то очевидно, что необходимы дальнейшие исследования природы химических реакций как таковых.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А.И., Могутнов Б.М. «Жидкие шлаки как ассоциированные растворы». Сб. тр. института им. А. А. Байкова, посвященный 100-летию со дня рождения академика А. М. Самарина «Фундаментальные исследования физико-химии металлических расплавов». М.: НКЦ «Академкнига», 2002. 469 с.
2. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. М., 1966. Т. 1-10.
3. Материалы 18 конференции «Международного Союза по Общей и Прикладной Химии» (ИЮПАК) по химической термодинамике. Пекин, КНР, Август 17-21, 2004 г.
4. National Nanotechnology Initiative. The Initiative and its Implementation Plan. National Science and Technology Council, Committee on Technology, Sub-committee on Nanoscale Science, Engineering and Technology, Washington, D.C., July 2000, 141pp.
5. Пономарев В.Д. Избранные труды. Т. 1-3. Алма-Ата: Наука, 1973.
6. Электрохимия. Прошедшие 30 и будущие 30 лет (пер. с англ.) / Ред. Р. Блум, Ф. Гутман. И.: Химия, 1982. 368 с.
7. Сулейменов Э.Н., Сулейменов И.Э. Анизотропия проводимости высокотемпературных оксидных расплавов. Инновации в химии. Материалы 40-го Конгресса Международного союза по общей и прикладной химии. Пекин, Китай, август 2005 года. С. 57.

8. Suleimenov I., Kozlov V., Suleimenov E., Bekturov E. Kinetics of formation of inorganic hydrogels in solutions of oxide of vanadium – 5 // Problems of evolution of opened systems. Almaty, 2000. P. 86-97.

9. Suleimenov I., Suleimenov E. Self-organization processes in oxide vanadium solution. 40th IUPAC Congress (Innovation in Chemistry). Beijing, 2005.

Резюме

Химия және физикалық химия саласындағы көпжылдық іргелі зерттеудердің негізгі нәтижелері ұсынылған. Сүйкітын құрылымы мен электротәзігіштігі арасындағы байланыстар көрсетілген. Қатты күйдегі сүйкік күйге оту кезінде, электролиттік диссоциациялаудың өзөзінен тәжірибеде анықталған деректері жүрмейтіні көлтірілген.

Summary

Basic results of many-years fundamental researches in chemistry and physical chemistry of liquid systems are given in this paper. Correlations between liquid structure and its conductivity are shown. Empirical data proved that the spontaneous electrolytic dissociation is not occurred at solid-to liquid transition.

Поступила 8.10.08г.