

**ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ
КАК ОТРАЖЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЯВЛЕНИЙ
В РАСТВОРАХ**

*E. V. KIRYANOVA. TEMPERATURE-CONCENTRATION OSCILLATIONS AS A RESULT
OF NANOSTRUCTURED PHENOMENA IN SOLUTIONS*

*Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9;
e-mail: evkiryana@yandex.ru*

Temperature-concentration oscillations have been experimentally observed for aqueous solutions of inorganic salts (NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , KBr , $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in the temperature range of 15—45 °C. These oscillations reflect nanostructured phenomena in concentrated solutions induced by cluster-formation. Temperature oscillations correlate with anomalies of other properties of solutions such as light scattering, thermal properties, pH as well with morphology and kinetics anomalies.

Реальное строение растворов, в том числе концентрированных водно-солевых, — одна из актуальнейших проблем на стыке наук. Особый интерес она представляет в связи с механизмами образования кристаллов не только в теоретическом, но и в прикладном аспектах. Однако целый ряд обстоятельств затрудняет ее решение. В экспериментальном плане это прежде всего недостаточная развитость инструментальной и методической базы, а также неизбежное усреднение изучаемых характеристик по всему объему жидкой фазы. Отсутствие адекватных моделей, несмотря на интенсивное развитие методов компьютерного моделирования, обусловлено также сложностью учета коллективных взаимодействий. Одним из основных путей, ведущих к созданию таких моделей, по-прежнему остается экспериментальное изучение тонких особенностей концентрационных и температурных зависимостей физико-химических свойств растворов. Выявляемые при этом нарушения плавного хода соответствующих кривых рассматриваются как косвенные признаки изменений структурного состояния жидкой фазы.

Среди свойств, меняющихся не плавно в зависимости от концентрации одного из компонентов системы или от температуры, для водных растворов электролитов чаще других называются константы диссоциации и степени гидролиза, теплоемкость, растворимость, плотность, вязкость, электропроводность, сжимаемость, характеристики упругости, некоторые термодина-

мические характеристики, параметры ЯМР и прочее. Примеры нарушений в виде изломов, перегибов или даже экстремумов (последние в основном в зависимости от температуры) на кривых свойств водных растворов можно найти в многочисленных работах, в том числе обзорных (Овчинников, Масалович, 1977; Латышева, 1998; Лагодзинская и др., 2006 и др.). Более экзотичны нарушения в виде множественных экстремумов (так называемые периодические сингулярности), например на температурных зависимостях вязкости водных растворов КС1 (Франке, Пунин, 1973) или трибутилфосфата (Киргинцев, Ефанов, 1967).

Для описания эффектов самоорганизации в ассоциированных жидкостях, в том числе в концентрированных растворах электролитов, широко используются модели надмолекулярных (или супрамолекулярных) структур. Считается, что по мере концентрирования смена доминирующих структурных единиц в растворе происходит в соответствии со сменой ветвей на политерме растворимости. Это подтверждено экспериментально методом рентгенографии водных растворов ряда солей, главным образом образующих серии кристаллогидратов (Hertz, Mazitov, 1981; Хрипун, 1992; Хрипун и др., 2004; Пестова и др., 2004), хотя имеются и исключения, например растворы нитрата кадмия при определенных концентрациях, когда выявленные экспериментально доминирующие ассоциаты соответствуют метастабильной фазе (Пестова и др., 2004).

Жидкая система часто рассматривается как квазиидеальная смесь преимущественно двух структур — термодинамически устойчивых диффузно усредненных надмолекулярных сольватных образований, находящихся в динамическом равновесии (Лагодзинская и др., 2006). Их состав соответствует составу раствора в особых точках при «магических» соотношениях мольных концентраций компонентов, иногда не соотносящихся с составом соединений в твердой фазе. Смена типа одной из совместно существующих структур происходит в окрестностях этих особых точек. При соотношениях компонентов, соответствующих реальным или гипотетическим соединениям, часто наблюдаются изломы, ступени и реже экстремумы на кривых состав—свойство (Загорец и др., 1965; Лагодзинская и др., 1989). Гораздо чаще экстремумы встречаются на дифференциальных графиках (Чижик, 1981; Богачев, Шапетько, 1988; Лагодзинская и др., 2006). Авторы исследований (Лагодзинская и др., 2006) приходят к выводу, что при понижении температуры и вблизи температуры замерзания (насыщения) лабильные супрамолекулы растут по величине и приближаются к материальным образованиям.

Многие кластерные модели допускают одновременное присутствие в жидкой фазе разнотипных структурированных ассоциатов. Это может быть смесь кластеров, состоящих из растворенного вещества и молекул растворителя (с «укладкой» молекул, не характерной для «макрокристалла») и соответствующих по составу и структуре «макрокристаллу» (Мелихов и др., 2002). При этом превращение кластеров в зародыш кристаллической фазы в первом случае осуществляется за счет реконструкции — скачкообразный переход к укладке и составу макрокристалла, а во втором — путем укрупнения кластера. В целом скорость укрупнения кластеров обоих типов меняется с повышением концентрации кристаллизующегося вещества не монотонно;

она зависит от количества молекул растворенного вещества, способных присоединиться к кластерам, и их подвижности, а также от наличия микропримесей в растворе. Считается, что некоторые кластерные системы (в частности, растворы NaNO_3) представляют собой смесь постоянно образующихся и распадающихся областей с размытыми границами — слабоструктурированных, где концентрируется преимущественно растворенное вещество, и состоящих практически только из молекул растворителя (Rusli e. a., 1989; Na e. a., 1994; Лященко, 2002).

Таким образом, современные представления о реальной структуре концентрированных растворов, несмотря на их различие в деталях, в целом предполагают определенную микронеоднородность жидкой фазы, обусловленную ее фрагментарной структурированностью. Результаты экспериментальных исследований комплекса свойств концентрированных водно-солевых растворов и закономерностей образования кристаллов подводят нас к выводам, расширяющим представления о наноструктурных явлениях в ассоциированных жидкостях.

Растворы солей, хорошо растворимых в воде в интервале температур 5—50 °С, представляют наибольший интерес с точки зрения практического выращивания кристаллов. Они в большинстве относятся к высокоассоциированным, преимущественно кластерным системам (Мелихов и др., 2002; Na e. a., 1994; Лященко, 2002). Присутствующие в макрорастворе структурированные наноразмерные ассоциаты (кластеры) могут быть причиной аномалий разнообразных свойств жидкой фазы и облика образующихся кристаллов. Однако выявление столь тонких эффектов требует прецизионности и высокой детальности исследований, в особенности фазовых равновесий кристалл—раствор. Так, одним из следствий структурной неоднородности растворов являются температурно-концентрационные осцилляции — множественные нарушения (экстремумы, изломы) на экспериментальных кривых ликвидуса¹ для солей NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , KBr , $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kiryanova, 2003; Кирьянова, 2006). Они связаны с весьма малыми изменениями состава раствора (2—4 %), по амплитуде достигают 10 °С и проявляются в основном в диапазоне температур насыщения 15—45 °С. Осцилляции наблюдаются в отсутствие явного расслоения раствора и в общем случае не обусловлены образованием новой кристаллической фазы. Форма и амплитуда температурно-концентрационных осцилляций могут меняться в присутствии примесей, особенно органических активных веществ. Так, для растворов K_2CrO_4 (рис. 1) происходит трансформация изломов на кривой ликвидуса для фазы K_2CrO_4 (*Pnma*) в сопряженные между собой парные осцилляции «максимум—минимум». Отметим, что эффект в данном случае нелинейно зависит от концентрации примеси.

Существенно, что наиболее значимые температурные осцилляции или их группы обычно приурочены к определенным, преимущественно наиболее простым, соотношениям компонентов раствора. Так, нарушения моно-

¹ Отметим, что ранее для интервала температур 5—50 °С были известны единичные изломы на кривых ликвидуса солей KCl , KBr и KJ (22—27 °С) в бинарных и смешанных водных растворах (Бергман, 1942; Бергман, Власов, 1942). Предположительно они связаны с фазовыми переходами 2-го рода в жидкой фазе, сопровождающимися падением среднего координационного числа обоих компонентов и изменением уровня флуктуаций концентрации (Франке, Пунин, 1973).

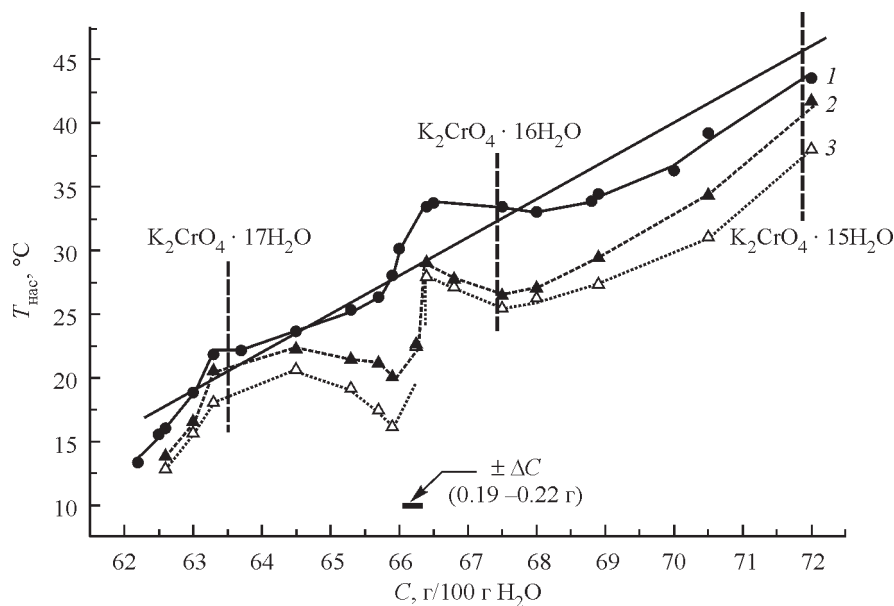


Рис. 1. Усложнение формы температурных осцилляций для растворов K_2CrO_4 (фаза K_2CrO_4 , $Pnma$) в присутствии примеси $C_{16}H_{33}NC_5H_5Br$.

1 — 0, 2 — 10^{-4} , 3 — 10^{-3} мас. %. Погрешности по температуре насыщения 0.1 °C.

Fig. 1. Complicated shape of temperature oscillations for the K_2CrO_4 solutions (K_2CrO_4 , $Pnma$) in presence of the admixture of $C_{16}H_{33}NC_5H_5Br$.

1 — 0, 2 — 10^{-4} , 3 — 10^{-3} wt. %. Estimated observed deviations on temperature are 0.1 °C.

тонности на кривых ликвидуса для растворов K_2CrO_4 ассоциируются с составами следующих псевдосоединений в жидкой фазе — $K_2CrO_4 \cdot 16H_2O$ и $K_2CrO_4 \cdot 17H_2O$ (рис. 1). Данных о приуроченности третьего псевдосоединения ($K_2CrO_4 \cdot 15H_2O$) к нарушениям на кривой ликвидуса не имеется, однако соответствующая область составов раствора нами практически не изучена. Для растворов KNO_3 комбинированную температурную осцилляцию «максимум—минимум—излом» предваряет состав, соответствующий псевдосоединению $KNO_3 \cdot 13H_2O$ (рис. 2). По результатам исследования свойств растворов $NaNO_3$ и KNO_3 методом комплексного термического анализа, температурные осцилляции часто сопровождаются слабыми термическими эффектами (Кириянова и др., 2001; Пьянкова и др., 2002). В частности, для растворов KNO_3 один из таких термоэффектов приходится на окрестности температурного максимума кривой ликвидуса, он тяготеет к составу предполагаемого псевдосоединения в жидкой фазе (рис. 2). Этот максимум и следующий за ним температурный минимум являются наиболее масштабными нарушениями на кривой ликвидуса; именно они открывают серию осцилляций, следующих друг за другом практически без перерыва. Всего выявлено пять таких серий, практически все они «маркируются» термическими эффектами.

Осцилляции сопровождаются также закономерными колебаниями уровня pH и светорассеяния растворов и, по-видимому, аномалиями ИК-характере-

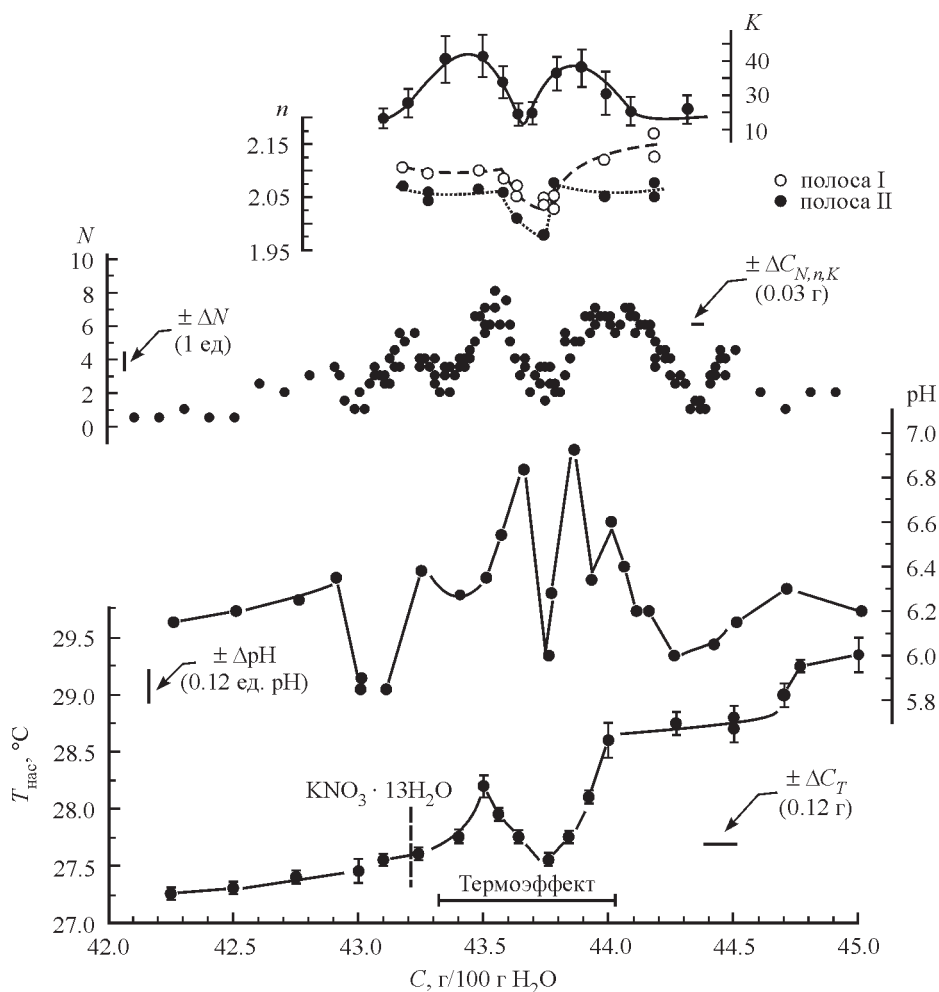


Рис. 2. Аномалии свойств растворов KNO_3 : температура насыщения ($T_{\text{нас}}$, °C), pH, светорассеяние (N), показатель n (ИК-спектроскопия) и коэффициент анизотричности K кристаллов (фаза KNO_3 , $Pnma$).

Погрешности по температуре насыщения — 0.1 °C.

Fig. 2. Anomalies of the properties of the KNO_3 solution: saturation temperature (T_{sat} , °C), pH, light scattering (N), n parameter (IR spectroscopy) and anisometry coefficient K of single crystals (KNO_3 , $Pnma$).

Estimated observed deviations on temperature are 0.1 °C.

ристик. Как видно на примере растворов KNO_3 (рис. 2), в области комбинированной осцилляции «максимум—минимум—излом» на кривой ликвидуса значения pH и относительное светорассеяние растворов (N , усл. ед.) меняются сложным образом. В частности, повышение уровня светорассеяния в окрестностях температурного максимума и излома свидетельствует об усиливающейся неоднородности макро раствора вследствие процессов кластерообразования, и, напротив, его снижение вблизи температурного минимума

указывает на тенденцию к гомогенизации макрораствора. Отметим, что образование надмолекулярных структур, к которым относятся и кластерные, может быть описано «в терминах появления дополнительной поверхности в объеме раствора» (Анисимов и др., 1987). Именно на этих поверхностях и происходит рассеяние света в нашем случае.

Результаты предварительных исследований растворов KNO_3 методом ИК-спектроскопии² не противоречат выводам, следующим из данных по светорассеянию. Как видно из рис. 2, в области комбинированной температурной осцилляции наблюдается закономерное распределение значений n , характеризующих асимметрию формы полос поглощения.³ Последняя, как известно, в значительной мере зависит от силы взаимного влияния структурных единиц раствора, в данном случае молекул воды при ковалентных взаимодействиях, например в водно-солевых кластерах. Наименее искажены полосы поглощения (минимум значений n) для растворов, имеющих составы в окрестностях температурного минимума, где, согласно данным о светорассеянии, макрораствор наиболее однороден и межмолекулярные (межчастичные) взаимодействия из-за незрелости кластерной системы относительно ослаблены. Значения другого введенного параметра — коэффициента анизотричности максимумов поглощения (отношение высоты максимума, т. е. оптической плотности, к его ширине на $1/2$ высоты) — по крайней мере отчасти отражают степень структурированной жидкой фазы в наших экспериментах. В области той же комбинированной осцилляции «максимум—минимум—излом» они распределяются с распадом на две кривые, частично перекрывающиеся по диапазону составов. С ростом концентрации раствора значения коэффициента увеличиваются в обоих случаях. Однако при этом левая «верхняя» ветвь соотносится с усилением процессов структурирования в жидкой фазе в окрестностях температурного максимума за счет кластерообразования, а правая «нижняя» ветвь характеризует переход от разупорядоченного состояния вблизи температурного минимума к более упорядоченному в окрестностях излома. «Перекрытие» кривых приходится на левое крыло температурного минимума (43.65—43.78 г KNO_3 / 100 г H_2O). Данный экспериментальный факт может быть следствием динамичности структуры раствора в этой области концентраций с вероятностной реализацией одного или двух существенно различающихся по степени упорядоченности структурных состояний макрораствора.

Итак, совокупность взаимосвязанных данных позволяет предполагать, что температурные осцилляции и аномалии других свойств растворов обусловлены формированием кластеров, в основном соответствующих по составу псевдосоединениям кристаллогидратного типа. Разумеется, этим нельзя объяснить все особенности аномальных кривых, поскольку эти структурные

² Спектры поглощения соответствуют ковалентным связям $\text{O}^{2-}-\text{H}^+$ молекул воды: полоса I — 5205 см^{-1} , комбинационное поглощение с одновременным возбуждением валентной и деформационной мод; полоса II — 6983 см^{-1} , первый обертона основного тона валентных колебаний. Спектры получены в ИВС РАН (Фурье-спектрометр Vertex фирмы Bruker; кювета ненормированной толщины).

³ За величину n принято соотношение линейных размеров «левого» и «правого» отрезков, на которые разбивается «средняя» линия максимума поглощения (проведена на $1/2$ его высоты) вертикаль, проходящей через его вершину.

образования вряд ли являются единственными в жидкой фазе. Однако ряд положений, вытекающих из обсуждаемой модели, представляется принципиальным. Согласно принятой модели, локальные максимумы и многие изломы на кривых ликвидуса ассоциируются фактически с образованием в макрорастворе псевдосоединений кристаллогидратного типа. Именно этим, скорее всего, обусловлены слабые термические эффекты, регистрируемые в их окрестностях. Наблюдаемое при этом повышение относительного светорассеяния указывает на возрастающую неоднородность раствора, например за счет увеличения размеров и количества кластеров. Степень общей структурированности жидкой фазы при этом возрастает, что согласуется с тенденцией к усилению асимметрии и анизотричности максимумов поглощения.

С формальных позиций точки температурных максимумов относятся к точкам дистектики. Однако в действительности они таковыми не являются, поскольку, если размеры структурированных ассоциатов (кластеров) не превышают критические размеры для кристаллического зародыша, образования новой фазы в макрорастворе не происходит. Понятно, что в данном случае можно говорить о микроколлоидном (или даже нанокolloидном) состоянии жидкой фазы. Отсутствие видимой опалесценции раствора и неизменность точки фазового равновесия кристалл—раствор с течением времени свидетельствуют в пользу принятой модели. При отклонении от температурных максимумов устойчивость псевдосоединений в жидкой фазе, согласно Курнакову, снижается и в области температурного минимума макрораствор практически гомогенизируется. Таким образом, обе точки экстремумов (максимума и минимума) на кривых ликвидуса являются моновариантными (в равновесии находятся одни и те же кристаллическая фаза и жидкая фаза с меняющейся по диапазону составов степенью неоднородности).

Отметим, что во многом сходная модель, предполагающая образование микрокапель (зародышей) новой жидкой фазы в макрорастворе, была использована для объяснения аномалий поведения концентрационных и температурных производных изотермической сжимаемости жидкой фазы в некоторых боратных системах (Голубков и др., 2001). Не противоречит наша модель и другим моделям, например базирующимся на попарном динамическом равновесии двух различных структур раствора (Лагодзинская и др., 2006) или же одновременном присутствии разнотипных кластеров (Мелихов и др., 2002; Rusli e. a., 1989; Na e. a., 1994; Лященко, 2002).

Вариации наноструктуры растворов по диапазону составов, связанные со сменой доминирующих кластеров кристаллогидратного типа, приводят к тому, что немонотонная кривая ликвидуса в области устойчивости данной солевой фазы распадается на ряд ветвей, описываемых частными уравнениями. Как видно из рис. 3, фазовая диаграмма водно-солевой системы в этой области концентраций может быть представлена в определенном смысле как совокупность фазовых диаграмм смежных бинарных «подсистем». В пределах каждой из них кристаллизуется одна и та же солевая фаза, а жидких фаз фактически две (они различаются составом преобладающих «кристаллогидратных» кластеров). Подобная «фазовая» диаграмма отражает совокупность дискретных структурных состояний макрораствора, равновесных в той мере, в какой к стабильным образованиям можно отнести сами кластеры. Изменения наноструктуры раствора, совершающиеся достаточно часто по мере его

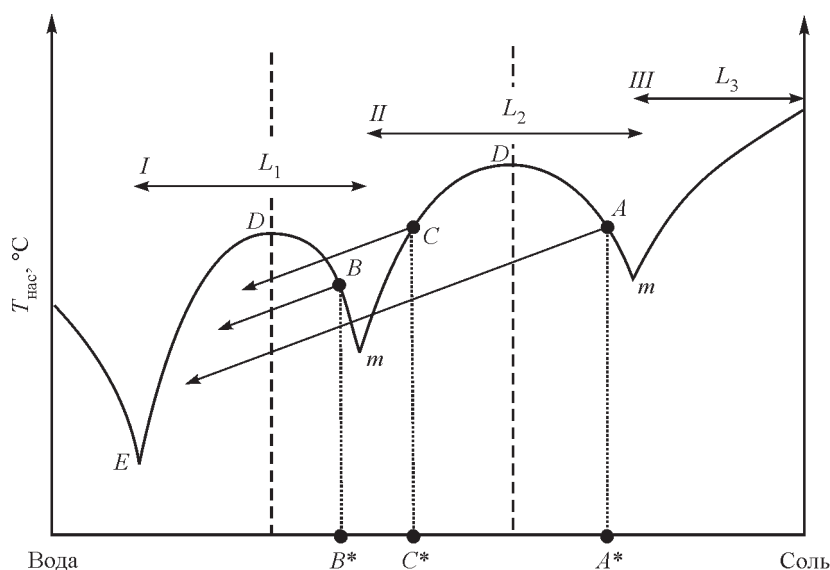


Рис. 3. Схема «фазовой диаграммы» бинарной системы с переменной неоднородностью жидкой фазы.

(*I, II, III* — смежные бинарные «подсистемы», L_1, L_2, L_3 — жидкие фазы, различающиеся составом кластеров, соответствующих псевдосоединениям кристаллогидратного типа, *D* — моновариантные псевдодистектики, *m* — моновариантные точки минимумов неоднородности макрораствора, *E* — бинарная эвтоника соль—вода).

Fig. 3. Scheme of a «phase diagram» of binary system with variable inhomogeneity of the liquid phase.

(*I, II, III* — mutual binary «subsystems», L_1, L_2, L_3 — liquid phases differing by the cluster compositions that correspond to the crystal-hydrate-like pseudo-compounds, *D* — monovariant pseudodistectics, *m* — monovariant minima of inhomogeneity of macro-solution, *E* — binary eutonics salt—water).

концентрирования, могут рассматриваться, по-видимому, как серия фазовых переходов, связанных с изменением структурно-химических характеристик, преобладающих в макрорастворе ассоциатов (кластеров). Так, по В. А. Щербакову (1973), фазовый переход «изотропная жидкость—кристалл» осуществляется через промежуточные фазовые переходы в так называемом жидкокристаллическом состоянии (авторы имеют в виду именно неорганические растворы).⁴ Считается, что в данном случае можно говорить «либо о фазовом переходе II рода, либо о фазовом переходе I рода типа «изотропная жидкость—жидкий кристалл» со слабо или сильно выраженной периодичностью», по аналогии с процессами структурирования, предшествующими мицеллообразованию в растворах (Сонин, 1983). Подобные фазовые переходы сопровождаются скачкообразным изменением свойств раствора. При этом характерной особенностью фазовых переходов I рода называют нерезкость и размытость по концентрации, температуре или давлению. Наблюдаемые

⁴ Отметим, что концепция неорганических жидких кристаллов (Щербаков, 1973) имеет вполне определенные экспериментальные подтверждения. Она восходит к идеям В. И. Вернадского (1988), акцентировавшего внимание на так называемых мезоморфных формах (твердых и жидких), характеризующихся субмикроскопическими или микроскопическими размерами и векторильным (анизотропным) строением, отличным от анизотропного строения монокристаллов.

нами температурно-концентрационные осцилляции, сопровождающиеся аномалиями других свойств концентрированных растворов, вполне соответствуют данной концепции.

Специфика полученной «фазовой диаграммы», не являющейся таковой в обычном понимании, заключается в том, что она не может быть использована напрямую для расчета заведомо неравновесных процессов — хода кристаллизации в широком интервале условий. При смещении состава раствора по кривой ликвидуса при снижении температуры изменяется соотношение масс макрораствора и кластеров доминирующего кристаллогидратного типа. Более того, как уже отмечалось, в макрорастворе, скорее всего, присутствуют кластеры разных типов, в том числе чисто солевые. На практике для расчета хода кристаллизации непротиворечивым представляется аппроксимация немонотонной кривой ликвидуса семейством монотонных кривых (линейных или близких к таковым), проведенных через «начальные» точки на немонотонной кривой ликвидуса (точки *A*, *B* и *C* на рис. 3) параллельно линии ее общего тренда. Полагаем, что «равновесная» наноструктура концентрированного раствора относительно устойчива; именно она в большей мере и определяет свойства раствора даже при значительных отклонениях от равновесия, в том числе при начавшемся процессе кристаллизации. Как следует из рис. 3, переохлаждение растворов любых составов (*A**, *B** и *C**) будет вести к кристаллизации солевого компонента и обеднению раствора солевым компонентом, что всегда и наблюдалось в эксперименте. В связи с этим участки кривой ликвидуса с формально обратной зависимостью температуры насыщения от концентрации соли в растворе в действительности не являются ретроградными (рис. 4, *a*). Напомним, что в случае обычного, классического, ретроградного растворения—кристаллизации вершины экстремумов на кривой ликвидуса обращены к температурной оси (рис. 4, *b*), а не к оси составов, как в нашем случае.

Наноструктурные явления в концентрированных растворах, обусловленные малыми изменениями соотношения компонентов раствора, могут служить причиной морфологических аномалий. На рис. 2 приведена резко немонотонная кривая зависимости коэффициента анизотричности K^5 кристаллов KNO_3 (пр. гр. *Pnma*) от состава раствора. Значения K заметно повышаются в области температурного максимума и излома на кривой ликвидуса; кристаллов при этом образуется относительно мало, и они сравнительно крупные. Напротив, в окрестностях температурного минимума значения коэффициента K резко падают; кристаллов много, и они более мелкие. Наблюдаемые морфологические аномалии связаны как с вариациями общего переохлаждения по диапазону составов, так и с изменением вероятности образования кристаллических зародышей. В частности, в области температурного максимума и излома развитая кластерная структура кристаллогидратного типа препятствует зародышеобразованию; в области температурного минимума при гомогенизации макрораствора зарождение кристаллов безводной фазы сравнительно облегчено. Большую роль при этом играет «эффективное» пересыщение (из расчета на единицу площади границы раздела

⁵ Коэффициент анизотричности K характеризует степень удлинения спонтанно образовавшихся (22 °С) кристаллов вдоль направления [001] (зарождение на гранях {010} или {110}).

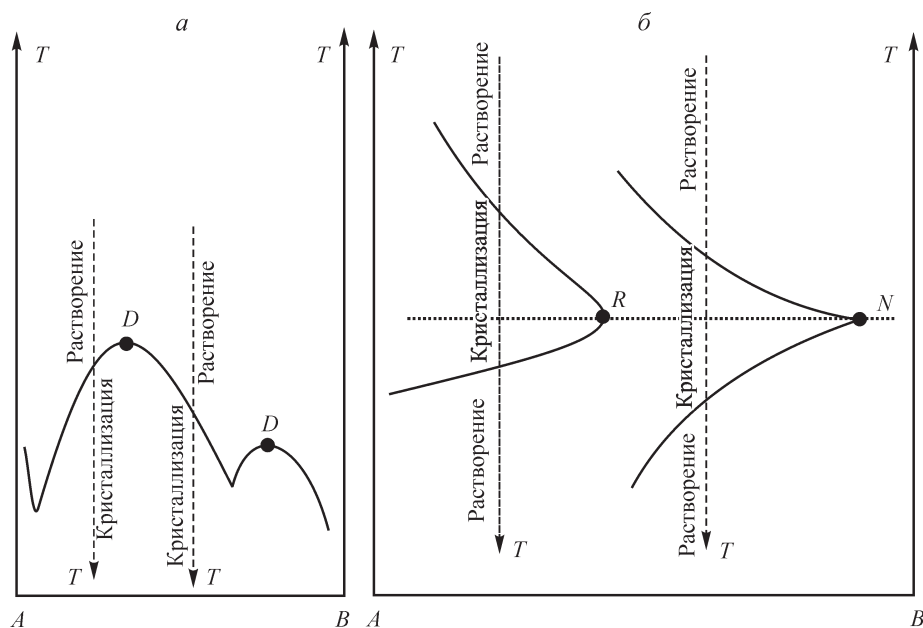


Рис. 4. Кристаллизационные явления при снижении температуры.

a — случай концентрационно-температурных осцилляций, *б* — случай обычной ретроградной кристаллизации-растворения (*D* — моновариантные псевдодистектики, *R* — моновариантная точка возвратной кристаллизации, *N* — невариантная точка, эвтектика или перитектика).

Fig. 4. Crystallization phenomena at the decrease of temperature.

a — the case of concentration-temperature oscillations, *b* — the case of usual retrograde crystallization-dissolution (*D* — monovariant pseudodistectics, *R* — monovariant point of reverse crystallization, *N* — nonvariant point, eutectics or peritectics).

кристалл—раствор). Подчеркнем, что именно повышение вероятности зародышеобразования и обусловленное этим снижение «эффективного» пересыщения объясняют уменьшение значений коэффициента K сразу после «прохождения» точки излома на кривой ликвидуса с образованием локального максимума на соответствующей кривой. В противном случае следовало бы ожидать постепенного увеличения значений K ,⁶ поскольку общее переохлаждение в системе с ростом концентрации раствора в этой области условий монотонно повышается. Этот и другие известные случаи морфологических аномалий, например для кристаллов KNO_3 (Van der Voort, 1990) и $NaClO_3$ (Бочаров и др., 2003), являются внешним проявлением кинетических аномалий, открытых В. В. Сипягиным (1967) и известных теперь для многих веществ. Примечательно, что температурно-концентрационные осцилляции и аномалии скоростей роста для кристаллов $NaNO_3$ и KNO_3 наблюдаются в одних диапазонах концентраций, что указывает на их общую природу. Это хорошо видно на примере растворов KNO_3 (рис. 5). Примерно в тех же диапазонах условий зафиксированы и термические эффекты. Сходство тонких осо-

⁶ Коэффициент K отражает соотношение скоростей роста кристалла вдоль направления удлинения и перпендикулярно к нему; последние связаны с перенасыщением (переохлаждением) степенной зависимостью.

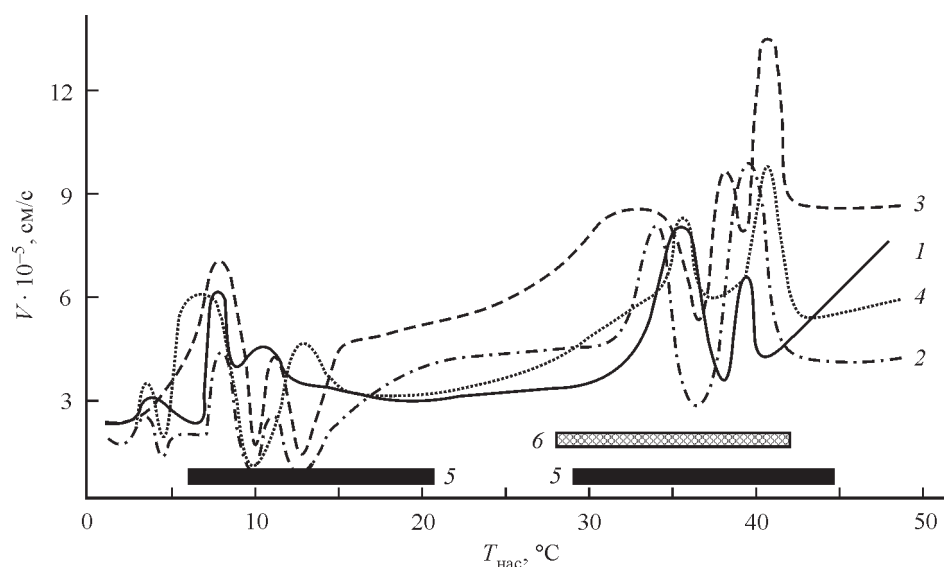


Рис. 5. Растворы KNO_3 .

1, 2, 3, 4 — кинетические кривые соответственно для граней {110}, {011}, {021} и {010} кристаллов KNO_3 при $\Delta T = 0.2^\circ\text{C}$ (Сипягин, Чернов, 1972); 5 — области с термическими эффектами на кривых DSC; 6 — область осцилляций температур насыщения (в исследованном диапазоне 26—45 °C).

Fig. 5. The KNO_3 solutions.

1, 2, 3, and 4 — kinetic curves for the faces {110}, {011}, {021} and {010}, respectively at $\Delta T = 0.2^\circ\text{C}$ (Sipyagin, Chernov, 1972); 5 — areas with thermal effects on the DSC curves; 6 — area of saturation temperature oscillations (within the studied temperature range of 26—45 °C).

бенностей формы «аномальных» кривых кинетических и кривых ликвидуса нами отмечалось ранее для растворов NaNO_3 (Kiryanova, 2003).

Естественно, что неординарные, коррелирующие между собой экспериментальные эффекты — температурно-концентрационные осцилляции, немонотонное изменение других свойств (светорассеяние, pH, термические свойства) концентрированных водно-солевых растворов и морфолого-кинетические аномалии, отражают наноструктурные явления в жидкой фазе с несколько разных сторон. Тем не менее в своей совокупности они поставляют новую информацию для построения адекватных моделей структуры растворов, без которых невозможно решение важнейших вопросов при постижении природы морфогенезиса кристаллов. Исследование тонких особенностей свойств растворов является ключевым направлением, и возможности здесь не исчерпаны (Гликин и др., 2002). Отметим также, что аномалии физических свойств жидких ассоциированных фаз, обусловленные наноструктурными явлениями, могут иметь прикладное значение; например, их полезно учитывать при практическом выращивании кристаллов, а также при генетической интерпретации формы кристаллов.

Автор выражает искреннюю благодарность Д. А. Медведевой и Б. З. Волчку за сотрудничество. Работа частично финансирована согласно договору ДН 08/07-03.

Литература

- Анисимов М. А., Казакова Н. Ф., Курляндский А. С.* Термодинамика образования сферических мицелл в растворах ПАВ // Коллоид. журн. **1987**. Т. 49. С. 424—434.
- Бергман А. Г.* О гомеоморфных превращениях хлористого, бромистого и иодистого калия в гомогенной кристаллической фазе // Докл. АН СССР. **1942**. Т. 35, № 9. С. 307—310.
- Бергман А. Г., Власов Н. А.* Политерма тройной системы $H_2O-KCl-KBr$ // Докл. АН СССР. **1942**. Т. 36, № 2. С. 64—68.
- Богачев Ю. С., Шапетько Н. Н.* Спектроскопия ЯМР систем с водородными связями и процессы комплексообразования // Журн. общ. химии. **1988**. Т. 62, № 10. С. 2617—2631.
- Бочаров С. Н., Гликин А. Э., Кирьянова Е. В., Сипягин В. В.* Аномалии скоростей роста и ограничение кристаллов хлората натрия // ЗВМО. **2003**. № 2. С. 99—107.
- Вернадский В. И.* Кристаллография. Избранные труды. М.: Наука. **1988**. 442 с.
- Гликин А. Э., Кирьянова Е. В., Синай М. Ю., Сипягин В. В.* К проблеме морфогенезиса кристаллов в растворах / Физика кристаллизации. К 100-летию со дня рождения Г. Г. Леммельна. Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, **2002**. С. 1—27.
- Голубков В. В., Шахматкин Б. А., Пронкин А. А., Чарыков Н. А., Рузаев С. В., Аксельрод Б. А., Чахальян О. Х.* Интерпретация аномального поведения некоторых третьих производных потенциала Гиббса жидкой фазы в окрестностях ликвидуса в связи с процессами фазообразования // Журн. прикл. химии. **2001**. Т. 74, вып. 4. С. 943—948.
- Загорец П. А., Ермаков В. И., Грунау А. П.* Исследование растворов высокочастотными методами и методом ЯМР // Журн. физ. химии. **1965**. Т. 39, № 1. С. 9—12.
- Киргинцев А. Н., Ефанов Л. Н.* Некоторые особенности политерм поверхностного натяжения воды и водных растворов // Изв. АН СССР. Сер. хим. **1967**. Вып. 3. С. 571—577.
- Кирьянова Е. В.* Температурно-концентрационные осцилляции в связи со структурным состоянием растворов / Материалы XII Национальной конференции по росту кристаллов. М., **2006**. С. 20.
- Кирьянова Е. В., Уголков В. Л., Филатов С. К.* Комплексные термические исследования водных растворов нитрата натрия в связи с немонотонностью кривой растворимости. Кристаллогенезис и минералогия / Материалы международной конференции. С.-Петербург, **2001**. С. 178—179.
- Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Кирпичев Е. П., Казаков А. И., Рубцов Ю. И., Завельский В. О., Манелис Г. Б.* Изучение структуры растворов N_2O_5 в HNO_3 методами калориметрии и ЯМР на ядрах 1H , ^{14}N и ^{17}O // Хим. физика. **1989**. Т. 8, № 2. С. 236—243.
- Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Манелис Г. Б.* Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР // Изв. РАН. Сер. хим. **2006**. № 4. С. 577—601.
- Латышева В. Л.* Водно-солевые растворы. СПб: Изд-во СПбГУ, **1998**. 341 с.
- Лященко А. К.* Структурные и молекулярно-кинетические свойства концентрированных растворов и фазовые равновесия водно-солевых систем // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А. М. Кутепова. М.: Наука, **2002**. С. 93—118.
- Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Кутепов А. М.* Особенности кристаллизации из концентрированных растворов // Там же. С. 3—51.
- Овчинников Л. А., Масалович А. М.* Полиморфизм воды и его роль в гидротермальном минералообразовании // ЗВМО. **1977**. № 1. С. 179—191.
- Пестова О. Н., Костиков Ю. П., Хрипун М. К.* Рентгенофазовый анализ структуры водно-солевых систем $NaCl-H_2O$, $KCl-H_2O$ // Журн. прикл. хим. **2004**. Т. 77, вып. 7. С. 1082—1085.
- Пьянкова Л. А., Кирьянова Е. В., Уголков В. Л.* Особенности фазовых равновесий и термические свойства растворов в системе KNO_3-H_2O в области кинетических аномалий // Минералогические музеи. Материалы IV Международного симпозиума по истории минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезису. СПб., **2002**. С. 291—292.
- Сипягин В. В.* Некоторые аномалии скоростей роста граней $NaClO_3$ и $KClO_3$ в зависимости от температуры при постоянном пересыщении // Кристаллография. **1967**. № 4. С. 678—683.

Сиягин В. В., Чернов А. А. Аномалии температурной зависимости скоростей роста грани кристаллов KNO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 , NaClO_4 и сегнетовой соли из водных растворов // Кристаллография. **1972**. N 5. С. 1003—1008.

Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, **1983**. 319 с.

Трейвус Е. Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, **1979**. 248 с.

Франке В. Д., Пунин Ю. О. Исследование вязкости растворов хлорида калия в области фазового перехода в растворе // Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, **1973**. С. 138—142.

Хрипун М. К. Роль структурно-вынужденных эффектов в процессах комплексообразования в концентрированных растворах // Коорд. химия. **1992**. Т. 18, вып. 7. С. 768—783.

Хрипун М. К., Костиков Ю. П., Киселев А. А., Пестова О. Н. Структура водных растворов электролитов по данным дифракции рентгеновских лучей // Журн. общ. химии. **2004**. Т. 74, вып. 2. С. 190—193.

Чижик В. И. Изучение микроструктуры растворов электролитов методом ядерного магнитного резонанса. Автореф. дис. ... докт. физ. наук. Л., **1981**. 46 с.

Щербаков В. А. Концентрированные растворы электролитов и неорганические жидкие кристаллы // Проблемы современной химии координационных соединений. СПб.: Изд-во СПбГУ, **1993**. Вып. 11. С. 37—60.

Hertz H. G., Mazitov R. An attempt to direct higher ion-ion correlations (microheterogeneity) in aqueous solution of Rb and Cs halides // Ber. Bunsen. Phys. Chem. **1981**. Bd 85. S. 1103—1112.

Kiryanova E. V. New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $\text{NaNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ // J. Cryst. Growth. **2003**. Vol. 253, N 1—4. P. 452—459.

Na H. S., Arnold S., Myerson A. S., Allan S. Cluster formation in highly supersaturated solution droplets // J. Cryst. Growth. **1994**. Vol. 139, № 1—2. P. 102—112.

Rusli I. T., Schrader G. L., Larson M. A. Raman spectroscopic study of NaNO_3 solution system - solute clustering in supersaturated solutions // J. Cryst. Growth. **1989**. Vol. 97, N 2. P. 345—351.

Van der Voort E. Observations on growth form and habit of potassium nitrate as a function of the temperature // J. Cryst. Growth. **1990**. Vol. 100, N 3. P. 539—544.