

Снежков Вениамин Иванович
Snezhkov Veniamin Ivanovich,
Профессор кафедры физики;
Prof. of cath. physics

Мощенко Иван Николаевич
Mochtchenko Ivan Nikolaevich,
доцент кафедры физики;
Ass. prof. of cath. physics

Можаев Александр Михайлович
Mozhaev Aleksandr Mihailovich
доцент кафедры прикладной математики;
Ass. prof. of cath. math.

ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный
строительный университет», Россия
Rostov State University of Civil Engineering
E-Mail: vldasnegok@mail.ru

Спектры комбинационного рассеяния расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов и их смесей

The raman spectra of molten nitrite and перхлоратов of alkaline metals
and their mixtures

Аннотация: Приводятся и обсуждаются частоты спектров комбинационного рассеяния расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов и их смесей. При замене катионов в ряду $Li^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$ обнаруживается уменьшение значений этих частот, относящихся к нитрит-иону. Аналогичное уменьшение значений частот полносимметричного валентного колебания ν_1 и деформационного колебания ν_4 наблюдается у перхлорат-иона. Закономерное изменение частот КР и интенсивностей линий при образовании смеси перхлоратов щелочных металлов связано с неравноценным характером катион-анионных взаимодействий.

The Abstract: Lists and discusses the frequency of Raman spectra scattering of nitrite and alkali metal perchlorates and them mixtures. When replacing the cations in $Li^+ - Na^+ - K^+ - Rb^+ - Cs^+$ the detected decreasing values of these frequencies related to nitrite-ion. A similar reduction in frequencies polnosimmetrichnogo Valence fluctuations and deformation oscillation observed in perchlorate ion. Natural frequency change of the CD and the intensities of the lines in the formation of alkali metal Perchlorates mixtures due to the uneven nature of the cation-anion interactions.

Ключевые слова: Спектры комбинационного рассеяния, расплавы солей.

Keywords: Raman spectra, molten salts.

Всестороннее изучение физико-химических свойств расплавленных солей вызвано их широким практическим использованием в металлургической промышленности и технике в качестве флюсов, электролитов в топливных элементах, высокотемпературных смазок, реакционных сред химических процессов, теплоносителей и рабочих сред ядерных реакторов. Отсутствие завершенной теории жидкого состояния пригодной для практического применения стимулирует проведение исследовательских и теоретических работ. С точки зрения общей теории жидкого состояния солевые расплавы образуют один из наиболее простых классов жидкостей, так как построены из электрически заряженных частиц, взаимодействующих по относительно простым законам. Расплавленные нитриты, нитраты и перхлораты и их смеси находят широкое практическое применение. Как правило, в технологии используется высокая окислительная активность этих систем или низкие температуры плавления их многокомпонентных смесей. В первом случае на основе нитратных и перхлоратных систем создаются термоактивируемые электрохимические источники тока, где солевой расплав выполняет функцию электролита и окислителя. Ряд органических и неорганических перхлоратов и нитритов применяется в качестве взрывчатых веществ и окислителей ракетных топлив.

Термодинамические и транспортные свойства солевых расплавов изучены в известной степени подробно. Применение спектроскопических методов к исследованию расплавленных солей дает существенные дополнительные сведения о структуре ионных жидкостей и характере межчастичных взаимодействий в них. В частности, применение колебательной спектроскопии может ответить на такие вопросы, как связь точечной группы симметрии молекулярного иона и катионного окружения, т.е. влияние природы ближайших соседей на симметрию молекулярного иона и нахождение коррелятивных соотношений между спектроскопическими характеристиками соли с молекулярным ионом и ее физическими и химическими свойствами. Полученные нами значения частот спектров комбинационного рассеяния (КР) расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов представлены в таблице.

Таблица 1

Частоты спектров КР расплавленных солей щелочных металлов [1]

№	Соль	T _{пл} , К	ν_1 , см ⁻¹	ν_2 , см ⁻¹	ν_3 , см ⁻¹	ν_4 , см ⁻¹
1	LiNO ₂	475	1346	831	1258	
2	Na NO ₂	556	1336	815	1225	
3	K NO ₂	710	1324	801	1223	
4	Rb NO ₂	695	1319	799	1218	
5	Cs NO ₂	674	1315	796	1217	
6	LiClO ₄	520	956	459	1122	630
7	Na ClO ₄	734	941	475; 455	1114; 1079	629
8	K ClO ₄	861	934	465	1110; 1079	628
9	Rb ClO ₄	868	934	462	1110; 1084	627
10	Cs ClO ₄	844	933	460	1105; 1082	626

Нелинейная трехатомная молекула NO₂⁻ принадлежит к одной из точечных групп низшей симметрии – группе C_{2v}. Имеет три внутренние степени свободы и соответственно этому три нормальных колебания в колебательной спектроскопии: ν_1 – симметричное валентное колебание обеих связей, ν_2 – деформационное колебание, ν_3 – валентное антисимметричное колебание. Расстояние N – O составляет 1,236 Å и O – O 2,10 Å, угол O - N – O равен 115,4°. Ион NO₂⁻ сохраняется в растворах и расплавах, что подтверждается спектральными и рентгеноструктурными исследованиями. Молекулы точечных групп низшей симметрии не содержат осей симметрии порядка n > 2 и поэтому не имеют вырожденных колебаний. Получение спектров расплавленных нитритов щелочных металлов представляет собой значительную слож-

ность, так как расплавы нитритов термически устойчивы в ограниченном интервале температур.

Ион ClO_4^- относится к тетраэдрической системе, которая совершает одно симметричное колебание (ν_1), дважды вырожденное деформационное колебание (ν_2), два трижды вырожденных антисимметричных колебаний (ν_3) и два трижды вырожденных колебания (ν_4) класса F_2 .

По литературным данным и нашим измерениям спектров в расплавленных перхлоратов щелочных металлов видно, что у большинства соединений частота антисимметричных валентных колебаний выше, чем частота симметричных колебаний (ν_1). Однако в расплавах нитритов щелочных металлов соотношение частот противоположно. Рентгеновские исследования нитрита натрия указывают на увеличение расстояния N – O нитрит-иона в высокотемпературной модификации и уменьшение угла O – N – O. Основываясь на последнем, можно допустить, что в расплавленных нитритах щелочных металлов длины связей и деформация аниона NO_2^- больше, чем в кристаллах. На спектрах КР нитритов щелочных металлов отчетливо проявляется зависимость частот полносимметричного валентного колебания ν_1 и деформационного колебания ν_2 от поляризующей силы катиона. При замене катионов в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ обнаруживается уменьшение значений этих частот, относящихся к нитрит-иону. Аналогичное уменьшение значений частот полносимметричного валентного колебания ν_1 и деформационного колебания ν_4 наблюдается у перхлорат-иона [2].

Изучение бинарных расплавов перхлоратов щелочных металлов методом комбинационного рассеяния (КР), т.е. непосредственное наблюдение за поведением отдельного иона и – опосредованно – его окружения, позволяет получить прямую информацию о тех изменениях межйонного взаимодействия (МИВ), которое определяет макросвойства.

Теоретический анализ идеального тройного взаимного солевого раствора $A^+, B^+/C^-, D^-$ был выполнен М.И. Темкиным в рамках квазирешеточной модели (совершенный ионный раствор). Для оценки относительной концентрации необходимо знать общее число катионов и анионов; тогда ионные доли частиц выразятся следующим образом:

$$N_{A^+} = \frac{\square\square}{\square\square + \square\square};$$

$$N_{B^+} = \frac{\square\square}{\square\square + \square\square}; N_{C^-} = \frac{\square\square}{\square\square + \square\square}; N_{D^-} = \frac{\square\square}{\square\square + \square\square};$$

а мольные доли (активности) компонентов определяются через произведение ионных долей: $N_{AD} = N_{A^+} \cdot N_{D^-}$; $N_{AC} = N_{A^+} \cdot N_{C^-}$; $N_{BC} = N_{B^+} \cdot N_{C^-}$; $N_{BD} = N_{B^+} \cdot N_{D^-}$. Совершенный ионный расплав, рассмотренный Темкиным, отвечает условию, когда изменение свободной энергии (ΔG_0) для реакции обмена $AC + BD \rightleftharpoons AD + BC$ равно нулю. В реальных расплавах это условие не выполняется даже в случае смесей, включающих однозарядные и близкие по размеру ионы. Однако представление о совершенном ионном растворе широко используется при описании термодинамических свойств реальных тройных взаимных солевых расплавов. Основные положения модели Темкина можно применить и для характеристики других физико-химических свойств раствора $A^+, B^+/C^-, D^-$.

Из исследованных бинарных систем наиболее подробно изучена диаграмма плавкости системы Li, K/ClO_4 [3]. Имеются результаты измерений удельной электропроводности, вязкости и плавкости. Полученные спектры комбинационного рассеяния при концентрационном изменении состава показывают, что частоты валентных колебаний перхлорат-иона близки к аддитивным значениям, что соответствует квазирешеточной модели (совершенного ионного раствора) (таблица 2). При увеличении размера катиона щелочного металла наблюдается уменьшение значений частот полносимметричных валентных колебаний. Аналогичная зависимость прослеживается и для деформационных колебаний. В целом характер изменений частот спектров комбинационного рассеяния света перхлорат-иона в бинарных расплавах пер-

хлоратов щелочных металлов подобен концентрационным изменениям частот нитрат-иона в расплавах А,В/NO₃ [4].

Таблица 2

Концентрационная зависимость частот перхлорат-иона в Li,K/ClO₄ (360 °С)

мольная доля частота \ K/ClO ₄	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
ν_1	956	955	953	951	949	
ν_2	453	453	454	454	454	455

Причиной нарушения линейной зависимости частот является изменение кулоновского потенциала ближайшего окружения молекулярного аниона.

Из анализа спектров КР перхлорат – иона и других данных следуют выводы, согласующиеся с общими концепциями теории конформальных ионных растворов. Закономерное изменение частот КР и интенсивностей линий при образовании смеси перхлоратов щелочных металлов связано с неравноценным характером катион-анионных взаимодействий, которые в бинарном расплаве имеют смысл локально возникающих парных взаимодействий (катион меньшего размера – анион). Асимметрия кулоновского потенциала МИВ, отражающаяся в корреляции избыточных макросвойств с геометрическими параметрами катионов, проявляется и в аналогичной зависимости характеристических частот КР перхлорат-иона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Присяжный В.Д., Чернышева С.П., Снежков В.И. Спектры комбинационного рассеяния перхлоратов щелочных металлов//Укр.хим. ж. – 1977. – Т. 8. - № 7. – С. 656 – 657.
2. Снежков В.И., Кириллов С.А., Присяжный В.Д. О температурной зависимости ширин полностью поляризованных линий в спектрах комбинационного рассеяния света//Опт. и спектр. – 1977. –Т. 5 - № 4. – С. 991 – 993.
3. Бровкина И.А., Кротов И.В., Селиванова Е.И. Диаграммы плавкости бинарных солевых систем перхлоратов щелочных металлов.//Ж. физ. химии. – 1969. – Т.43. – С. 970.
4. Присяжный В.Д., Баранов С.П., Кириллов С.А. Частоты линий спектра комбинационного рассеяния аниона в бинарных расплавах нитратов одновалентных металлов//Укр. хим.ж.-1979.-Т. 45. - № 5. – С. 387 – 392.