Межионные взаимодействия в бинарных расплавах солевых систем

# *В.И. Снежков1, И.Н. Мощенко2, Е.Б. Русакова1*

## 1Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону

*2Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Показаны концентрационные изменения частот спектров комбинационного рассеяния в бинарных солевых расплавленных системах щелочных металлов с общим катионом, содержащих нитрат и перхлорат – анионы. Отмечается постоянство частот при изменении состава расплавленных солевых систем.

**Ключевые слова:** расплавы, нитраты, перхлораты щелочных металлов, спектры комбинационного рассеяния, бинарные солевые системы.

Изучение физико-химических свойств и структуры ионных расплавов, к которым относят высокотемпературные жидкости, содержащие ионно-ассоциированные группы и некоторый свободный объем, обусловлено тем, что расплавленные соли находят все большее применение в современной промышленности и технике. С теоретической стороны солевые расплавы, как особый класс жидкостей, состоящих из противоположно заряженных ионов, обладают специфическими свойствами, но при этом имеют свойства присущие жидкостям вообще [1]. Связь между структурными составляющими расплавленных солей обусловлена преимущественно кулоновской природой, что отличает их от нейтральных растворов [2]. Изучение структуры таких расплавов необходимо для создания общей теории жидкого состояния. Большие возможности в исследовании межчастичных взаимодействий в расплавах открываются при использовании спектральных методов [3].Анализ колебательных спектров целесообразно проводить в совокупности с данными по другим физико-химическим свойствам. Но большой интерес представляет самостоятельность информации, получаемой из анализа спектров, что позволяет интерпретировать и предсказывать закономерность концентрационного изменения макрофизических свойств смешанных расплавов различной сложности.Рассмотрение спектроскопических характеристик сложных многокомпонентных расплавов и простых бинарных систем целесообразно проводить, опираясь на анализ спектров комбинационного рассеяния индивидуальных солей. Для расплавов, содержащих молекулярный ион NO3-, ClO4 в большинстве случаев наблюдаются все внутренние колебания аниона, что позволяет проследить изменение спектров при изменении состава и температуры смесей.Ион Cl$O\_{4}^{-}$ относится к тетраэдрической системе, которая совершает одно симметричное колебание (ν1), дважды вырожденное деформационное колебание (ν2), два трижды вырожденных антисимметричных колебаний (ν3) и два трижды вырожденных колебания (ν4) класса F2 [4]. Нитрат-ион представляет собой плоскую четырехмассовую звезду. Для максимально симметричного свободного нитрат-иона (точечная группа $D\_{3h}$) характерны четыре колебания: ν1-полносимметричное валентное, ν2 –неплоское деформационное,ν3-несимметричное валентное, ν4-плоское деформационное.

Исследованные нами солевые расплавы относятся к типу ионных систем, включающих симметрично заряженные частицы. Для такого типа солевых расплавов имеется достаточно полная информация о концентрационных изменениях различных физико-химических свойств, из которых следует, что бинарные смеси A+/C-,D- подчиняются наиболее простым концентрационным зависимостям. Из термодинамических свойств видно, что в расплавах с общим катионом теплоты смешения незначительны, а избыточный объем VE близок к нулю [5].При этом в системах типа A+/C-,D- заметно выражены энтропийные изменения. Если для солевых систем A+,В+/C- характерны противоположные знаки избыточного мольного объема и энтальпии смешения, то в расплавах с общим катионом наблюдается в большинстве случаев симбатная зависимость этих свойств [6]. Изменения других физико-химических свойств близки к простейшим концентрационным зависимостям. В значительной мере этот вывод подтверждается измерениями спектров комбинационного рассеяния расплавов, содержащих нитрат-ион. Молекулярный ион в излучении спектров комбинационного рассеяния солевых расплавов является индикатором изменения взаимодействия, что позволяет, исходя из общего спектра этого иона, сделать выводы относительно процессов, сопровождающих образование расплавов. Показано, что добавки к нитрату щелочного металла соответствующего галогенида не изменяют частот внутренних колебаний нитрат-иона [7,8]. Установлено, что для систем А+/NO3-,Cl-, наряду с частотами спектров комбинационного рассеяния, сохраняются постоянными параметры ориентационной релаксации, т.е. подтверждается, что состояние нитрат-иона в смеси близко к состоянию в индивидуальной соли [9]. Джанз и Джеймс, рассматривая влияние катион-анионных взаимодействий на колебательный спектр, предположили, что возмущающее поле в расплаве обусловлено только катионным окружением и что распределение катионов вокруг любого аниона одинаково [10]. Как видно из рисунка 1 по нашим данным, следует, что значения частот спектров комбинационного рассеяния внутренних колебаний двух молекулярных ионов мало изменяются по составу.

Частоты $ν\_{1}$ нитрат- и перхлорат-ионов остаются постоянными в смешанных расплавах. Значения полуширин линий $ν\_{1}$(Cl$0\_{4}^{-})$практически не изменяются. Линии ν3 анионов в системе Na/NO3,ClO4 прописываются в виде широких слабоинтенсивных линий. Частоты деформационных колебаний ν2 и ν4 нитрат- и перхлорат-ионов до эквимолярного состава остаются практически постоянными. Для расплавленной солевой системы К/NO3,ClO4 фиксировались линии ν1 и ν4 нитрат- и перхлорат-ионов, а также ν2(Cl$0\_{4}^{-}).$ Как и в случае системы Na/NO3,ClO4 сохраняется постоянство частот ν1 анионов, т.е. имеется аналогия с известными экспериментальными фактами для других бинарных расплавов с общим катионом [11].

$см^{-1}ν\_{1}$(Cl$0\_{4}^{-})$950 -

940-ооооооо

$ν\_{1}$(N$0\_{3}^{-}$)1055 -

1050-оооооооо

$ν\_{4}$(Cl$0\_{4}^{-})$640 -о оооооо

-------------------------------------------------$ν\_{4}$(N$0\_{3}^{-})$ 730 -оооооооо

720-\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

$ν\_{2}$(Cl$0\_{4}^{-})$480 -

475-ооооооо

\_\_\_\_\_|\_\_\_|\_\_\_|\_\_\_|\_\_\_|\_\_\_|\_\_\_|\_\_\_\_\_

 0,2 0,4 0,6 0,8 мол.доля NaCl04

Рис. 1. Концентрационная зависимость частот спектров комбинационного рассеяния нитрат- и перхлорат-ионов расплавленной системы Na/NO3,ClO4

**Литература**

1. Укще В.А. Строение расплавленных солей. М.: Мир. 1966. 431 с.
2. Janz G.О., James D.W. Structure and Physical Properties of Fused Nitrates Alkali Metals. J. chem. Phys., 1961. V.35, N3. Pp. 739-745.
3. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.: ИЛ. 1952. 463 с.
4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: ИЛ. 1966. 411 с.
5. Cнежков В.И., Мощенко И.Н., Можаев А.М. Спектры комбинационного рассеяния расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов и их смесей. Науковедение, 2012, № 4. URL: publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012.
6. Присяжный В.Д., Снежков В.И. Укр. хим. журн. 1994. Т.60, № 12. с. 811-816.
7. Снежков В.И., Кривошеев Н.В., Мощенко И.Н., Солдатов Л.А. [Симметрия анионов в расплавленных солях и спектры комбинационного рассеяния](http://elibrary.ru/item.asp?id=19528221). Инженерный вестник Дона. 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711.
8. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можаев А.М. Концентрационные зависимости раман-спектров бинарных расплавленных солевых систем с общим анионом. Инженерный вестник Дона, 2015, №2 ч.2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954.
9. Снежков В.И, Присяжный В.Д., Баранов С.П. Спектры комбинационного рассеяния диагональных солевых пар систем Na, K/NO2, NO3; Na, K/NO3, SCN. Укр. хим. ж., 1974. № 40. С.1208-1212.
10. Janz G. J., James D. W. Molten nitrates as electrolytes: Structure and physical properties. Electrochimica Acta. 1962. V. 7. №. 4. Pp. 427-434.
11. Делмарский Ю.К., Кириллов С.А., Присяжный В.Д. Колебательная спектроскопия и межионные взаимодействия в расплавленных солях. Сб. Ионные расплавы. Киев: Наук.думка, 1974, вып. 1, с. 117-133.

**Referances**

1. Ukshche V.A. Stroenie rasplavlennykh soley [The structure of molten salts]. M.: Mir. 1966. 431 p.

2. Janz G.О., James D.W. Structure and Physical Properties of Fused Nitrates Alkali Metals. J. chem. Phys., 1961. V.35, N3. Pp. 739-745.

3. Kol'raush K. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya [Raman Spectra]. M.: IL. 1952. 463 p.

4. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. M.: IL. 1966. 411 p.

5. Cnezhkov V.I., Moshchenko I.N., Mozhaev A.M. Naukovedenie, 2012, № 4. URL: publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012.

6. Prisyazhnyy V.D., Snezhkov V.I. Ukr. khim. zhurn. 1994. V.60, № 12. Pp. 811-816.

7. Snezhkov V.I., Krivosheev N.V., Moshchenko I.N., Soldatov L.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711.

8. Snezhkov V.I., Moshchenko I.N., Mozhaev A.M. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №2 p.2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954.

9. Snezhkov V.I, Prisyazhnyy V.D., Baranov S.P. Ukr. khim. zh., 1974. № 40. Pp.1208-1212.

10. Janz G. J., James D. W. Molten nitrates as electrolytes: Structure and physical properties. Electrochimica Acta. 1962. V. 7. №. 4. Pp. 427-434.

11. Delmarskiy Yu.K., Kirillov S.A., Prisyazhnyy V.D. Sb. Ionnye rasplavy. Kiev: Nauk.dumka, 1974, vyp. 1, s. 117-133.