

Концентрационные зависимости раман - спектров бинарных расплавленных солевых систем с общим анионом

В.И. Снежков, И.Н. Мощенко, А.М. Можяев

Ростовский государственный строительный университет, г. Ростов-на-Дону

Аннотация: Показаны концентрационные изменения частот спектров комбинационного рассеяния в бинарных солевых расплавленных системах щелочных металлов, содержащих нитрит-, нитрат и перхлорат – анионы. Уменьшение частот полносимметричных валентных колебаний анионов зависит от размеров катионов и симметрии анионов.

Ключевые слова: частоты, раман-спектры, спектры комбинационного рассеяния, расплавы, нитриты, нитраты, перхлораты щелочных металлов, бинарные солевые системы.

Расплавленные соли успешно используются в различных областях современной техники в качестве флюсов, теплоносителей в атомной промышленности, электролитов в топливных элементах, в процессах выделения и очистки металлов, при обработке поверхностей и нанесении покрытий. Изучение спектров молекулярных ионов позволяет получить дополнительные сведения о структуре ионных жидкостей и характере межчастичных взаимодействий [1]. Связь между структурными составляющими расплавленных солей обусловлена преимущественно кулоновской природой, что отличает их от нейтральных растворов [2]. Нелинейные молекулы обладают $3N - 6$ внутренними (колебательными) степенями свободы, которым соответствуют свои нормальные (или собственные) колебания. В каждом нормальном колебании может участвовать большое число атомов, которые колеблются с одинаковой частотой и фазой.

Наши измерения частот раман-спектров (спектров комбинационного рассеяния высокотемпературных расплавов нитритов, нитратов и перхлоратов щелочных металлов позволяют проследить концентрационные зависимости частот оптических ионов от изменения состава расплава.

Характер спектров кристаллов и расплавов, содержащих молекулярные ионы NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- не имеет больших различий и наблюдаются все внутренние колебания анионов, что облегчает интерпретацию спектров комбинационного рассеяния [3].

Применение колебательной спектроскопии позволяет изучить связь катионного окружения молекулярного иона с его точечной группой симметрии и найти корреляции между спектроскопическими характеристиками соли и ее физическими и химическими свойствами. Спектральные рентгеновские исследования указывают на то, что ион NO_2^- сохраняется в растворах и расплавах. Молекулы точечных групп низшей симметрии, к которой относится нитрит - ион не содержат осей симметрии порядка $n > 2$ и поэтому не имеют вырожденных колебаний. Термическая неустойчивость расплавленных нитритов щелочных металлов создает большие трудности при измерении частот спектров комбинационного рассеяния.

Трем внутренним степеням свободы нитрит - иона соответствуют три нормальных колебания в колебательной спектроскопии: ν_1 – симметричное валентное колебание связей, ν_2 – деформационное колебание, ν_3 – валентное антисимметричное колебание [4]. Расстояние N – O составляет 0,115 нм.

Нитраты одновалентных металлов имеют низкую температуру плавления и сохраняют стабильное состояние в широком интервале температур. Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей. При нарушении плоской структуры NO_3^- в результате межмолекулярного взаимодействия в расплаве можно ожидать понижение симметрии по схеме: $D_{3h} - C_{3v} - C_{2v} - C_s$ [5]. Для максимально симметричного свободного нитрат-иона характерны четыре колебания активных в спектрах комбинационного рассеяния: полно симметричное

валентное, неплоское деформационное, несимметричное валентное и плоское деформационное. Колебание [6]. Расстояние N – O составляет 0,121 нм.

В тетраэдрическом перхлорат – ионе фиксируется 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 . Расстояние Cl – O составляет 0,141 нм.

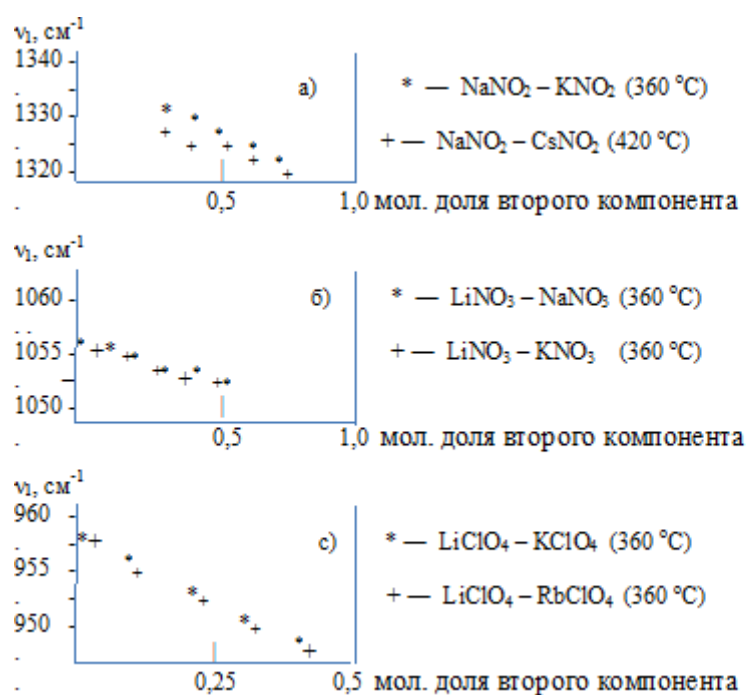


Рис.1. Зависимость частот валентных полностью симметричных колебаний в бинарных солевых расплавах

Показанную на рис.1 зависимость частот колебаний можно объяснить в рамках модели, согласно которой причина частотного сдвига связана с изменением равновесных длин связей и поляризующего действия катионного окружения на анион. Первые систематические измерения спектров комбинационного рассеяния бинарных солевых расплавов, содержащих нитрат-ион, показали простую зависимость частот

полносимметричных валентных колебаний от изменения концентрации катионов (рис.1, б):

$$v_1 = N_A v_{1A} + N_B v_{1B} \quad (1)$$

где N_A , N_B — мольные доли компонентов, v_{1A} , v_{1B} — частоты нитрат-иона компонентов [7].

Аналогичная зависимость прослеживается в бинарных солевых расплавах нитритов щелочных металлов $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_2$, $\text{NaNO}_2 - \text{CsNO}_2$ (рис. 1, а). Аддитивная зависимость частот характеризует систему как простейшую и согласуется с данными для других макрофизических свойств [8]. При образовании бинарных перхлоратных смесей щелочных металлов частоты линий показывают некоторое положительное отклонение от аддитивных значений [9]. Можно утверждать, что характер спектра комбинационного рассеяния перхлорат – аниона связан с параметрами катионов и зависит от изменения межионных взаимодействий в первой координационной сфере аниона и изменения его симметрии [10]. Отклонение значений частот от линейного характера при изменении концентрационного состава бинарной смеси отражает не только симметрию кулоновского потенциала катионного окружения, но и характеризует возникновение временной парноассоциативной связи между анионом и определенным катионом первой координационной сферы.

Литература

1. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния: Монография. – М.:ИЛ. 1952. 463 с.
2. Janz G.I., James D.W. Structure and Physical Properties of Fused Nitrates Alkali Metals. J. chem. Phys., 1961. V.35, N 3. P. 739.



3. Rao C. N. R., Prakash B., & Natarajan M. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates, and carbonates. Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. 53 (1975). Pp.1-48.
 4. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.:Мир.1966.— 411 с.
 5. Снежков В.И., Кривошеев Н.В., Мощенко И.Н., Солдатов Л.А. Симметрия анионов в расплавленных солях и спектры комбинационного рассеяния. Инженерный вестник Дона. 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711.
 6. Присяжный В.Д., Баранов С.П. Частоты линий спектра комбинационного рассеяния аниона в бинарных расплавах нитратов одновалентных металлов. Укр. хим. ж., 1979. т. 45, № 5. С.387 – 391.
 7. Кириллов С.А., Делимарский Ю.К., Межионные взаимодействия в расплавленных солевых смесях с общим анионом. Теор. и эксп. химия, 1975. т.11, № 1. С. 124 – 128.
 8. Проценко П.И., Гурвич Ю.В. Поверхностное натяжение расплавов системы NaNO_2 - KNO_2 , NaNO_2 - NaNO_3 . Укр. хим. ж., 1979. т. 36, № 11. С. 1171 – 1172.
 9. 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.
 10. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можяев А.М. Спектры комбинационного рассеяния для трех фазовых модификаций перхлората натрия. Инженерный вестник Дона. 2013, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/_n4y2013/2080.
-

References

1. Kol'raush K. Spektry kombinacionnogo rassejaniya: Monografija. [Raman spectra] M.: IL. 1952. 463 p.
2. Janz G.I., James D.W. Structure and Physical Properties of Fused Nitrates Alkali Metals. J. chem. Phys., 1961. V.35, N 3. P. 739.
3. Rao C. N. R., Prakash B., & Natarajan M. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates, and carbonates. Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. 53 (1975). Pp.1-48.
4. Nakamoto K. Infракрасные спектры неорганических и координационных соединений. [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds] M.:Mir.1966. 411 p
5. Snezhkov V.I., Krivosheev N.V., Moshhenko I.N., Soldatov L.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711.
6. Prisjazhnyj V.D., Baranov S.P. Ukr. him. zh., 1979. t. 45, № 5. pp.387 – 391.
7. Kirillov S.A., Delimarskij Ju.K., Teor. i jeksp. himija, 1975. t.11, № 1. pp. 124 – 128.
8. Procenko P.I., Gurvich Ju.V. Ukr. him. zh., 1979. t. 36, № 11. pp. 1171 – 1172.
9. Prisjazhnyj V.D., Chernysheva S.P., Snezhkov V.I. Ukr.him. zh. 1977. t. 8. № 7. pp. 656 – 657.
10. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N., Mozhaev A.M. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2080.