



## Межионные взаимодействия в бинарных расплавах солевых систем

*В.И. Снежков<sup>1</sup>, И.Н. Мощенко<sup>2</sup>, Е.Б. Русакова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup>*Южный 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 макrophизических 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  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  в большинстве случаев наблюдаются все внутренние колебания аниона, что позволяет проследить изменение спектров при изменении состава и температуры смесей. Ион  $\text{ClO}_4^-$  относится к тетраэдрической системе, которая совершает одно симметричное колебание ( $\nu_1$ ), дважды вырожденное деформационное колебание ( $\nu_2$ ), два трижды вырожденных антисимметричных колебаний ( $\nu_3$ ) и два трижды вырожденных колебания ( $\nu_4$ ) класса  $F_2$  [4]. Нитрат-ион представляет собой плоскую четырехмассовую звезду. Для максимально симметричного свободного нитрат-иона (точечная группа  $D_{3h}$ ) характерны четыре колебания:  $\nu_1$ -полносимметричное валентное,  $\nu_2$  –неплоское деформационное,  $\nu_3$ -несимметричное валентное,  $\nu_4$ -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  $V^E$  близок к нулю [5]. При этом в системах типа  $A^+/C^-, D^-$  заметно выражены энтропийные изменения. Если для солевых систем  $A^+, B^+/C^-$  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  $A^+/\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$ , 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  $\nu_1$  нитрат- и перхлорат-ионов остаются постоянными в смешанных расплавах. Значения полуширин линий  $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$  практически не изменяются. Линии  $\nu_3$  анионов в системе  $\text{Na}/\text{NO}_3, \text{ClO}_4$  прописываются в виде широких слабоинтенсивных линий. Частоты деформационных колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_4$  нитрат- и перхлорат-ионов до эквимолярного состава остаются практически постоянными. Для расплавленной солевой системы  $\text{K}/\text{NO}_3, \text{ClO}_4$  фиксировались линии  $\nu_1$  и  $\nu_4$  нитрат- и перхлорат-ионов, а также  $\nu_2(\text{ClO}_4^-)$ . Как и в случае системы  $\text{Na}/\text{NO}_3, \text{ClO}_4$  сохраняется постоянство частот  $\nu_1$  анионов, т.е. имеется

аналогия с известными экспериментальными фактами для других бинарных расплавов с общим катионом [11].

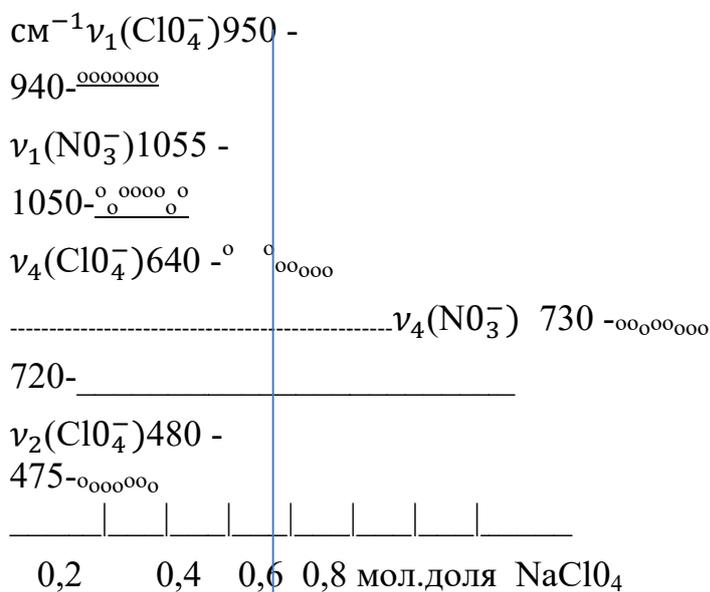


Рис. 1. Концентрационная зависимость частот спектров комбинационного рассеяния нитрат- и перхлорат-ионов расплавленной системы Na/NO<sub>3</sub>, ClO<sub>4</sub>

### Литература

1. Укче В.А. Строение расплавленных солей. М.: Мир. 1966. 431 с.
2. Janz G.O., 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. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можаяев А.М. Спектры комбинационного рассеяния расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов и их смесей. Науковедение, 2012, № 4. URL: [publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012](http://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. Инженерный вестник Дона. 2013, № 2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711).
8. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можаяев 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](http://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/NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>; Na, K/NO<sub>3</sub>, 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]. М.: Mir. 1966. 431 p.
2. Janz G.O., 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]. М.: ИЛ. 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. Snezhkov V.I., Moshchenko I.N., Mozhaev A.M. Naukovedenie, 2012, № 4. URL: [publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012](http://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. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711).
8. Snezhkov V.I., Moshchenko I.N., Mozhaev A.M. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №2 p.2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954](http://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.