

Оптические параметры тройных взаимных расплавленных солевых систем

В.И. Снежков, А.М. Можяев, Е.Б. Русакова

Донской государственной технической университет, г. Ростов-на-Дону

Аннотация: показаны концентрационные изменения показателя преломления в бинарных солевых расплавленных системах щелочных металлов, содержащих нитрит- и нитрат-анионы. Показатели преломления и молярные рефракции систем KNO_3 - NaNO_2 , и NaNO_3 – KNO_2 подтвердили концепцию аддитивности и линейность изотерм при изменении состава.

Ключевые слова: солевые расплавы, нитриты и нитраты щелочных металлов, показатель преломления, рефракция.

Структурные аспекты неорганических соединений связаны с разработкой понятия ионных рефракций, вытекающего непосредственно из существующих представлений о строении их кристаллов и растворов [1]. Молярная рефракция связана с поляризуемостью частиц, т.е. способностью электронных оболочек к деформации, то ее величина и изменение должны быть характеристикой влияния окружающего поля на отдельную молекулу или ион [2]. Для расчета ионных рефракций необходимо из определенных допущений установить рефракцию одного из ионов или знать численные отношения величин рефракций двух различных ионов [3]. Основой таких расчетов стали измерения показателей преломления разбавленных растворов электролитов, что позволило найти ионные рефракции, т.е. поляризуемость, достаточно удаленных друг от друга «газообразных» ионов в растворе. Если частицы сближены, как это имеет место в кристаллах или концентрированных растворах, то их поляризуемость может не соответствовать величине вычисленной и их разность, следовательно, характеризует изменение поляризуемости ионов [4]. Аналогичные сопоставления сделаны для солевых расплавов и использованы как доказательство их ионной природы [5].

Молярная рефракция многокомпонентных солевых расплавов, как и бинарных систем, в общем случае не должна отвечать аддитивно рассчитанной. В частном случае, для простейших смесей принцип аддитивности приложим, если в чистых солях и их смесях ионные рефракции остаются неизменными.

Тогда для ионного расплава A,B/C,D молярная рефракция выражается соотношением, полученным на основе модельных представлений Темкина:

$$R_0 = N_A N_C R_{AC} + N_B N_D R_{AD} + N_A N_D R_{AD} + N_B N_C R_{BC} \quad (1)$$

где N_A, N_B, N_C, N_D - ионные доли; $R_{AC}, R_{AD}, R_{BC}, R_{BD}$ – молярные рефракции компонентов.

Для диагональных пар AC – BD/AD – BC уравнение (1) преобразуется в

$$R = R_{BD} + N(R_{BC} + R_{AD} - 2R_{BD}) + R^2(R_{AC} + R_{BD} - R_{AD} - R_{BC}) \quad (2)$$

где $N_A = N_C = N$.

Анализ уравнения (2) показывает, что возможна линейная зависимость R [6]. Простой и надежный способ определения коэффициента преломления в расплавах предложен в работе [7]. В его основу положено измерение расстояния между лучом, отраженным от плоского зеркального дна (расплавленного олова) оптической кюветы. В наших измерениях применялся вариант «полой призмы», который предусматривает использование цилиндрической пробирки с основанием, расположенным под углом к оси цилиндра (рис. 1).

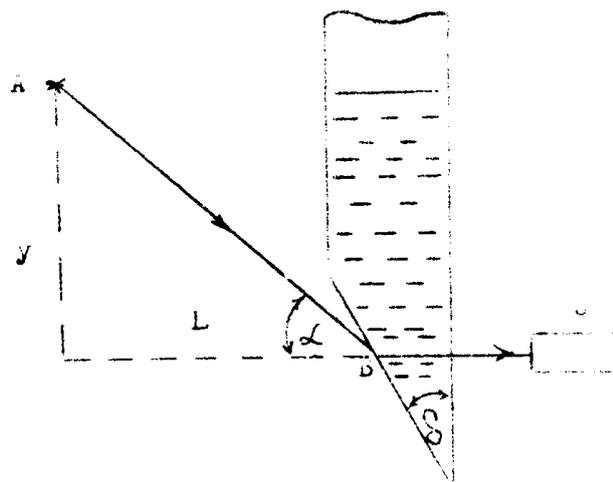


Рис.1. Схема измерения показателя преломления

Подвижный источник монохроматического света С перемещался по вертикальной оси У до тех пор пока луч, прошедший через расплав в кювете, не попадал в окуляр О, расположенный горизонтально. Кювета помещалась в

шахтную печь, в которой имелись входные и выходные отверстия. В качестве источника света применялся лазер с линией возбуждения 6328 Å. Изображение источника наблюдалось через оптическую кювету при помощи телескопической системы катетометра. При изменении показателя преломления (n) источник А перемещался по вертикали, чтобы его изображение наблюдалось по оси ОВ. В этом случае, зная расстояние L , угол преломления призмы δ и расстояние $У$, можно определить показатель преломления расплава по формуле:

$$n = \frac{\sin(\alpha + \delta)}{\sin \delta}$$

где угол α определяется как $\alpha = \arctg(Y/L)$.

Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, погруженной в расплавленную среду. Точность измерения показателя преломления оценивается в 0,5%.

Молярная рефракция определяется по формуле:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V$$

где n – показатель преломления; V – молярный объем.

Полученные показатели преломления (молярные рефракции) представлены на рис.2. Эти параметры дополняют соответствующие данные по спектрам комбинационного рассеяния для тройных взаимных солевых систем $\text{Na}_2\text{NO}_2 - \text{KNO}_3$ и $\text{NaNO}_3 - \text{KSCN}$ [8]. Квазирешеточная модель отдельной соли предполагает, что ее молярная рефракция определяется как сумма рефракций отдельных ионов. Тогда при образовании совершенного ионного раствора для смеси можно обосновать принцип аддитивности молярной рефракции:

$$R_{AB} = N_A R_A + N_B R_B$$

где N_A и N_B — мольные доли компонентов.

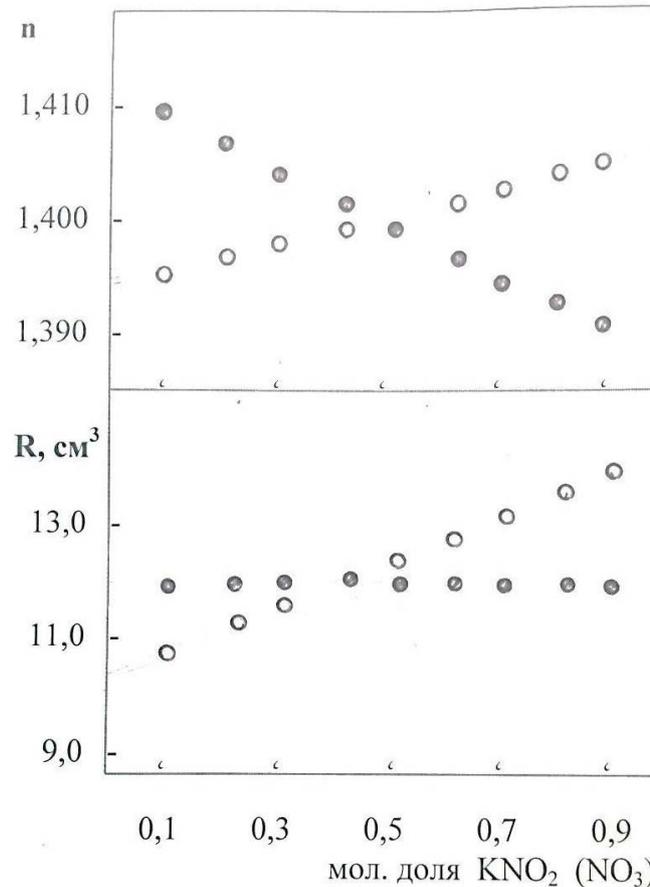


Рис.2. Концентрационная зависимость показателя преломления (n) и молярной рефракции (R) расплавов: \circ - KNO_3-NaNO_2 , \bullet - $NaNO_3-KNO_2$

Теоретический анализ данных по показателю преломления солевых расплавов, основанный на молярной рефракции и связи ее с ионными составляющими, предполагает, что солевые расплавы подчиняются тем же закономерностям, которые присущи кристаллам и растворам [9]. Установив, что рефракция соединений ионного типа аддитивно складывается из рефракций отдельных ионов, а молекулярная рефракция смеси отвечает аддитивно вычисленной из рефракции компонентов, сделан вывод о том, что молярную рефракцию можно использовать в исследовании солевых расплавов.

Это соотношение было подтверждено оценкой молярной рефракции реальных бинарных солевых расплавов с общим анионом [10]. Можно

предполагать, что для расплавов A,B/C,D возможна линейная зависимость рефракции. Измеренные показатели преломления и молярные рефракции системы KNO_3 - NaNO_2 , NaNO_3 – KNO_2 обнаружили мольно-долевую аддитивность, а опытные изотермы линейны при изменении состава.

Литература

1. Укше В.А. Строение расплавленных солей. М.: 1966. – 431 с.
2. Дмитриенко Т.Г. Физико-химические основы материаловедения. Саратов: СГТУ. 2012.- 851 с.
3. Герцфельд К.Ф. Теория твердого тела. М.: ОНТИ. 1936.- С.7.
4. Fajans J., Friedland L // Am. J. Phys. 2001. V. 69. N 10. pp. 1096—1102
5. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Русакова Е.Б. Межионные взаимодействия в бинарных расплавах солевых систем. Инженерный вестник Дона, 2017. № 1. URL: [ivdon.ru /ru/ magazine/archive/nly2017/4047](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/nly2017/4047).
6. Bloom H., Peryer V.M.//Australian J.Chem. 1965. V. 23. pp. 777-781.
7. Иофе Б.В. Рефрактометрические методы химии –Л.: Химия,1974. - 286 с.
8. Смирнов М.В., Мукатов Т., Хайменов А.Н. Труды ин-та электрохимии. УФ АН СССР. Свердловск: Наука, 1970. –Т.14. –С.73-76.
9. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можяев А.М. Концентрационные зависимости раман-спектров бинарных расплавленных солевых систем с общим анионом. Инженерный вестник Дона, 2015, № 2, ч.2. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954>
10. Ахтырский В.Г., Присяжный В.Д., Снежков В.И. Молярная рефракция бинарных расплавов нитрата калия и щелочноземельных металлов//Укр. хим. ж.- 1974. –Т.40. № 10. -С. 1246-1247.

References

1. Ukshe V.A. Stroenie rasplavleni solei. [The structure of the melted salts]. M.: 1966. 431 p.

2. Dmitrienko T.G. Physiko-hemicheskie osnovi materialovedenija. [Physical and chemical fundamentals of materials science]. Saratov: 2012. 851 p.
3. Gertsfeld K.F. Teorija tverdogo tela. [Theory of a solid body]. M.: 1936. P.7.
4. Fajans J., Friedland L Am. J. Phys. 2001. V. 69. N 10. pp. 1096—1102.
5. Snezhkov V., Moschenko I., Rusakova E. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2017/4047.
6. Bloom H., Peryer B.M. Australian J.Chem. 1965. V. 23 pp. 777-781.
7. Iofe B. Refraktometricheskie metodi himii. [Refraktometrichesky methods of chemistry]. L.: 1974. 286 p.
8. Smirnov M., Mukatov T., Haimenov A. Trudi institute elektrokimii. UF AN SSSR. Sverdlovsk: Nauka. 1970. V, 14. pp.73-76.
9. Snezhkov V., Moschenko I., Mozhaev A.. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954.
10. Ahtirskiy V., Prisjazhnyj V., Snezhkov V. Ukr. him. zh., 1974. t. 40, № 10. pp.1246 – 1247.