

Влияние катиона лития на спектры комбинационного рассеяния в расплавах системы $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$

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

¹Донской государственной технической 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 $\text{Li}/\text{ClO}_4, \text{NO}_3$. Отмечается антибатное изменение частот валентных колебаний.

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

Расплавленные соли и их смеси используются в различных областях современной техники. Значительный интерес представляет изучение физико-химических свойств и структуры ионных расплавов.

Для понимания особенностей межйонных взаимодействий в бинарных расплавах и тройных взаимных систем, содержащих сложный молекулярный анион, имеется возможность проследить изменения параметров линий спектров комбинационного рассеяния анионов. Расплавы солей щелочных металлов с общим нитрат-ионом и общим перхлорат-ионом относятся к типу ионных систем, включающих симметрично заряженные частицы. Такие бинарные смеси подчиняются наиболее простым зависимостям при изменении концентрации ионного состава смеси. На это указывают изменения различных физико-химических свойств расплавленных солей [1]. Исследование общего спектра и параметров отдельных полос спектров комбинационного рассеяния позволяют получить определенную и однозначную информацию о взаимодействиях, имеющих место в смеси [2].

Возможности спектроскопии КР еще более возрастают, если в смеси присутствуют два оптически активных иона [3]. В спектрах расплавов, содержащих молекулярные ионы NO_3^- , ClO_4^- наблюдаются все внутренние

колебания анионов, что облегчает интерпретацию спектров комбинационного рассеяния [4]. Свободный нитрат-иона имеет четыре колебания активных в спектрах комбинационного рассеяния: полносимметричное валентное (ν_1), неплоское деформационное, несимметричное валентное и плоское деформационное [5]. Перхлорат – ион обнаруживает 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) [6]. Для расплавов солевой системы $LiNO_3 - LiClO_4$ наблюдается концентрационное изменение значений частоты полносимметричных валентных колебаний ν_1 , тогда как частоты деформационных колебаний сохраняют постоянное значение во всем измеренном интервале состава. Частоты (**частоты**) и ширины ν_1 (NO_3^- и ClO_4^-) изменяются антибатно, если для нитрат-иона наблюдается непрерывное увеличение значений частот ν_1 с разбавлением, то ν_1 (ClO_4^-), как и ее ширина, непрерывно убывают, что показано на рис.1 и рис. 2.

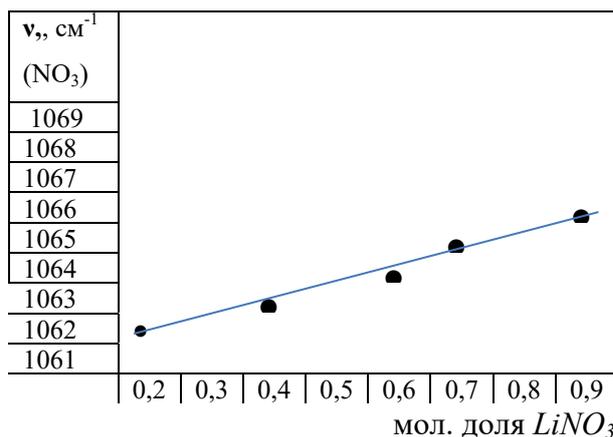


Рис. 1. Изменение частот $\nu_1(NO_3)$

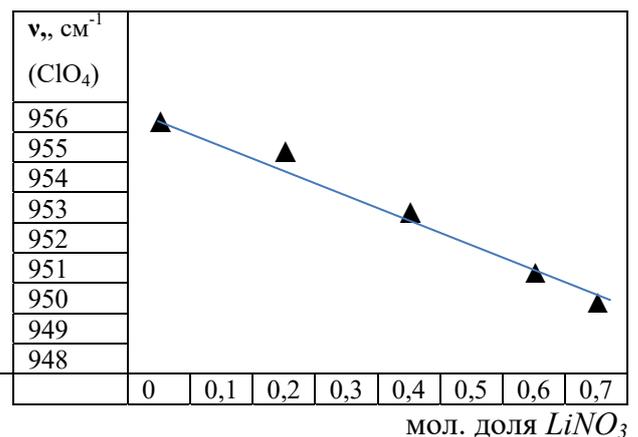


Рис. 2. Изменение частот $\nu_1(ClO_4)$

Подобный ход концентрационных зависимостей значений частот наблюдается для бинарных солевых расплавов впервые и, видимо, отражает особенность межионных взаимодействий в смешанных солевых расплавах с

общим катионом. Эти зависимости указывают на различное взаимодействие Li^+ с его анионным окружением. Частоты деформационных колебаний практически остаются постоянными, что косвенно указывает на усиление взаимодействия аниона NO_3^- с окружающими его катионами и сохранение симметрии кулоновского поля первой координационной сферы. Джанз и Джеймс, рассматривая влияние катион-анионных взаимодействий на колебательный спектр, предполагали, что возмущающее поле в расплаве обусловлено только катионным окружением и что распределение катионов вокруг аниона одинаково [7]. При этих предположениях напряженность поля у аниона можно считать пропорционально ионному потенциалу катиона.

Исходя из концентрационных изменений значений частот спектров КР нитрат- и перхлорат – ионов в бинарной системе $LiNO_3 - LiClO_4$, можно сделать вывод о том, что взаимодействие нитрат-иона с катионным окружением непрерывно возрастает (увеличивается значение частоты ν_1 и сохраняется расщепление $\nu_3 (NO_3^-)$) и ослабевает взаимодействие между перхлорат-ионом и его ближайшими соседями (уменьшение значений частоты $\nu_1 (ClO_4^-)$), что может объяснить положительные отклонения мольного объема и уменьшение электропроводности [8].

По характеру химической связи нитрат и перхлорат лития можно отнести к типичным ионным расплавам, но эти соли различаются размерами, строением и поляризуемостью молекулярных анионов. Ион лития, обладающий высокой поляризующей способностью, взаимодействует с нитрат-ионом, как ионом более поляризуемым по сравнению с перхлорат-ионом. В таком случае необходимо ожидать изменение значений частот внутренних колебаний нитрат-иона, что и проявляется на концентрационной зависимости $\nu_1 (NO_3^-)$. Необычный ход концентрационных зависимостей значений частот спектров КР нитрат- и перхлорат-ионов (постоянство значений частот деформационных колебаний, рост значений $\nu_1 (NO_3^-)$ и

уменьшение значений $\nu_1 (ClO_4^-)$, при образовании раствора обусловлено взаимодействием нитрат-иона с катионным окружением и ослаблением взаимодействия во второй координационной сфере (уменьшение значений частот $\nu_1 ClO_4^-$). Постоянство значений частот деформационных колебаний и расщепление $\nu_3 (NO_3^-)$, видимо, является следствием того, что сохраняется симметрия кулоновского поля в первой координационной сфере каждого из анионов. Подобное концентрационное изменение значений частот внутренних колебаний анионов в бинарных расплавах типа $A^+/C^-, D^-$ отличает последние от бинарных систем с общим анионом, как $A, B/NO_3^-$, где происходит увеличение частот деформационных колебаний молекулярного аниона [9].

При переходе к системам $Na/NO_3, ClO_4^-$ и $K/NO_3, ClO_4^-$ параметры линий комбинационного рассеяния менее выражено зависят от концентрации и сохраняют параметры линий, присущие индивидуальным солям. Ослабление силового поля катиона в $A^+/NO_3^-, ClO_4^-$ при переходе (переходе) от Li^+ к K^+ проявляется в стабилизации значений частот спектров КР анионов [10].

Литература

1. Делимарский Ю.К., Присяжный В.Д. // Сб. Ионные расплавы. Киев: Наук.думка, 1974, вып. 1, с. 117-133.
2. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.: ИЛ. 1952. – 463 с.
3. 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.
4. 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. – 1975. – №. 53. – Pp. 1-48.



5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир.1966. — 411 с.
6. Wilmshurst J. K. Vibrational Spectra of Inorganic Molecules. IV. Infrared Reflection Spectra of Liquid Lithium, Sodium, Potassium and Silver Chlorates, and Liquid Lithium Perchlorate //The Journal of Chemical Physics. 1962. V. 36. №. 9. Pp. 2415-2419.
7. Jans G.J., James D.W. Vibrational Spectra of the Molten halides of Mercury. // J. Chem. Phys., 1963. – V. 38. No 4. – pp. 902 – 904.
8. Присяжный В.Д., Снежков В.И. Исследование обменных реакций в расплавах нитратов и перхлоратов щелочных металлов методом комбинационного рассеяния света. // Укр. хим. ж., 1981. –Т. 47, № 3. с.230 – 234.
9. Снежков В.И., Мощенко И.Н. Симметрия анионов в расплавленных солях и спектры комбинационного рассеяния//Инженерный вестник Дона, 2013, № 2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1711.
10. Снежков, В.И., Мощенко И.Н., Русакова Е.Б. Межионные взаимодействия в бинарных расплавах солевых систем// Инженерный вестник Дона, 2017, №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2017/4047.

References

1. Delimarskij Ju.K., Prisjzhnyj V.D. Ionii rasplavi, 1975. V.11, № 1. pp. 124 – 128.
2. Kolraush K. Spektry kombinacionnogo rassejanija [Raman spectra]. M. IL. 1952. 463 p.
3. Prisjzhnyj V.D., Baranov S.P. Ukr. him. zh., 1979. V. 45, № 5. pp.387 – 391.
4. Rao C. N. R., Prakash B., Natarajan M. Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. 1975. №. 53. Pp. 1-48.



5. Nakamoto K. Infракрасnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. M.: Mir.1966. 411 p.
6. Wilshurst J. K. The Journal of Chemical Physics. 1962. V. 36. №. 9. Pp. 2415-2419.
7. Jans G.J., James D.W. J. Chem. Phys., 1963. V. 38. No 4. Pp. 902 – 904.
8. Prisjazhnyj V.D., Snezhkov V.I. Ukr. him. zh., 1981. v. 47, № 3. pp.230 – 234.
9. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2013, № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/1711.
10. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N., Rusakova E.B. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2017/4047.