

---

## Изотермы рефракций и спектров расплавов $KNO_3 - NaSCN$

*В.И. Снежков, Е.Б. Русакова, И.А. Осипенко*

*Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Приводятся зависимости показателя преломления и частот раман-спектров (спектров комбинационного рассеяния) при изменении состава в расплавах солевой системы  $KNO_3 - NaSCN$ . Подтверждаются выводы теории об аддитивности и линейности изотерм при изменении состава.

**Ключевые слова:** расплавленные солевые системы, тиоцианаты и нитраты щелочных металлов, показатель преломления, рефракция, спектры комбинационного рассеяния.

Практическое применение солевых расплавов в различных областях современной техники обуславливает глубокое изучение их физико-химических свойств. Ионные расплавы представляют расплавленные соли и солевые системы, содержащие ионно-ассоциированные группы и некоторый свободный объем [1]. Основным вопросом является строение ионных расплавов, выяснение сущности плавления и взаимодействия между компонентами ионного расплава. Отличие расплавленных солей от нейтральных растворов обусловлено кулоновской природой межмолекулярного взаимодействия структурных составляющих [2]. Исследуемые солевые системы состоят из симметрично заряженных частиц. Физико-химические свойства таких систем показывают простые зависимости при изменении пропорций состава [3].

Показатель преломления, а также частоты комбинационного рассеяния (КР), зависят от поляризуемости молекул, которая характеризует способность электронной оболочки смещаться под действием падающей световой волны. Возникают вторичные интерферирующие волны. При этом свет будет гаситься по всем направлениям за исключением прямолинейного. Фазовая скорость света в среде зависит от интерференции множества вторичных волн, возникающих от атомов, попадающих под действие падающей электромагнитной волны. Излучение атомов эквивалентно излучению

точечных диполей. Фазовая скорость прохождения волны через прозрачную среду замедляется.

Формула Лорентца – Лоренца позволяет сформулировать правило для вычисления рефракции химического соединения, по которому учитывается аддитивность поляризуемости частиц [4]. По этому правилу сумма поляризуемостей определяет молекулярную рефракцию солевой системы.

Показатель преломления измерялся на оригинальной установке, собранной по варианту «полой призмы» [5]. Полученные результаты представлены на рисунке.

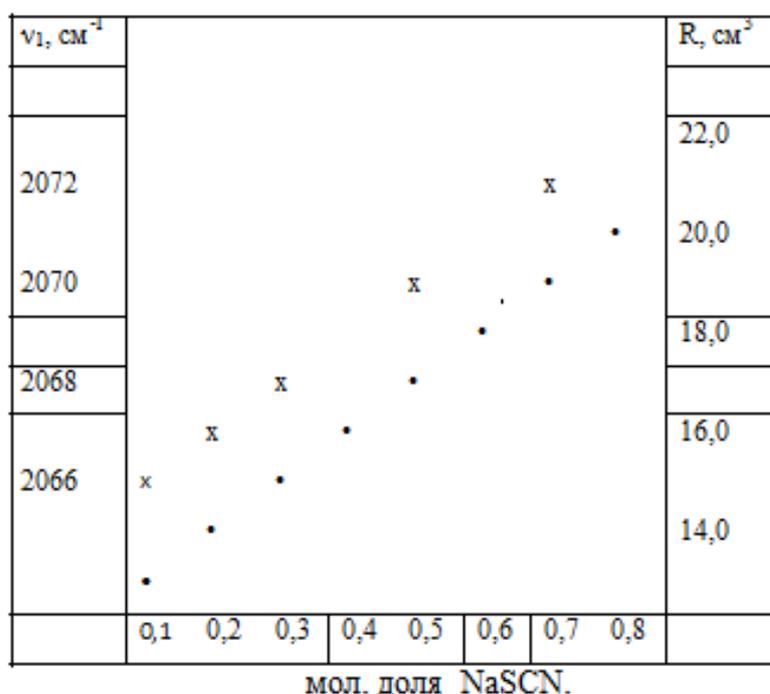


Рис. Зависимость частот валентного колебания  $\nu_1$  (SCN) и рефракции R от состава расплава солевой смеси  $\text{KNO}_3 - \text{NaSCN}$ .

x – частоты  $\nu_1$ , • - рефракция.

Расчет ионных рефракций предполагает численное определение рефракции одного из компонентов смеси. Анализ молярной рефракции ионных смесей можно проводить, исходя из принципа адитивности для молярной рефракции индивидуальных солей и представлений, разработанных для

термодинамических свойств солевых расплавов [6]. Концепция “квазирешеточной” модели солевого расплава предполагает, что ионные составляющие, образующие совершенный ионный раствор, имеют близкие размеры, одинаковые заряды и однотипный характер квазирешетки. В этом случае мольные доли в тройном солевом расплаве типа  $A^+, B^+/C^-, D^-$  определяются через произведение ионных долей:

$$N = N_i \cdot N_j; \quad i - A, B; \quad j - C, D$$

Молярная рефракция определяется, как сумма произведений:

$$R_0 = \sum N_i N_j R_{ij}. \quad R_{ij} - \text{молярные рефракции компонентов.}$$

Анализ уравнения молярной рефракции выявляет линейную зависимость от состава смеси, что подтверждает полученный график.

Спектры комбинационного рассеяния возникают при облучении солевых расплавов световым потоком. Появляется возможность проследить изменение частот активных ионов при изменении состава смеси или температуры [7].

Спектроскопические данные позволяют сделать однозначный вывод из сравнительного анализа бинарной смеси с общим ионом и тройного взаимного расплава с таким же ионным составом [8]. По физико-химическим свойствам (молярный объем, рефракция) расплавы солевой системы  $KNO_3 - NaSCN$  следует отнести к числу простейших. Поляризирующее действие катиона отображается на спектрах комбинационного рассеяния. По мере увеличения мольной доли катиона в ряду  $Li^+ - Na^+ - K^+$  было отмечено уменьшение значений частот у перхлорат-иона [8].

Из литературных данных известно, что в спектрах комбинационного рассеяния иона тиоцианата фиксируются частоты, определяющие валентное колебание связи C-N ( $\nu_1 = 2076 \text{ см}^{-1}$ ) [9]. Результаты наших измерений показали увеличение величины частоты при добавлении тиоцианата натрия в расплав, что наблюдается на приведенном рисунке. Аналогичные зависимости наблюдались в тройных взаимных солевых системах  $NaNO_3 - KNO_2$  и  $NaNO_3 -$

$\text{KNO}_3$  [10]. Увеличение значений частот в расплавленных солевых системах зависит от концентрации катионов, которые участвуют в кулоновском взаимодействии с анионами и определяют межмолекулярное взаимодействие. Наблюдаемую зависимость частот можно рассматривать как изменение кулоновского потенциала первой координационной сферы, который связан с размерами катионов. Приведенные на рисунке линейные изменения частоты  $\nu_1$  и рефракции подтверждают сравнительно простой тип ионных взаимодействий в рассматриваемой системе, что характеризует ее как простейшую и согласуется с данными для других макрофизических свойств.

### Литература

1. Делимарский Ю.К., Структурные свойства ионных расплавов. // Киев. Наукова думка. Ионные расплавы, 1974. №1. С. 5.
2. Укше В.А. Строение расплавленных солей: Монография. М.: Мир, 1966. 431 с.
3. 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
4. Сивухин Д.В. Оптика. М.: Наука, 1985. С. 523
5. Снежков В.И., Можяев А.М., Русакова Е.Б. Межионные взаимодействия в бинарных расплавах солевых систем // Инженерный вестник Дона, 2019, № 3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n.3y2019/5794](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n.3y2019/5794).
6. Темкин М.И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы // Журн. физ. Химии, 1946. Т. 20. № 1. С. 105.
7. Janz G.J., Kozlowski T., R. Raman spectra of simple ionic mixtures in molten nitrates // J. Phys. Chem., 1964. V.40, N 6. pp.1699 – 1702.
8. 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.

9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Монография. М.:ИЛ. 1966. С.117.
10. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можяев А.М. Концентрационные зависимости раман-спектров бинарных расплавленных солевых систем с общим анионом // Инженерный вестник Дона. 2015. № 2/2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/ archive/n2p2y 2015/2954.

### References

1. Delimarskij Ju. Strukturnii svoistva ionih rasplavov. Kiev. Naukova dumka. Ionii rasplavi, 1974. N1. P.5.
2. Ukshe V.A. Stroenie rasplavleni solei. [The structure of the melted salts]. М.: Mir, 1966. 431 p.
3. Janz G.I., James D.W. J. Chem. Phys., 1961. V.35, N 3. P. 739.
4. Sivuhin D.V. Optika. М. Nauka, 1985. P.523.
5. Snezhkov V., Mozhaev A., Rusakova E. Inzenernyj vestnik Dona, 2019, № 3. URL: ivdon.ru /ru/ magazine/archive/n.3y2019 /5794.
6. Temkin M. J. Phys. Chem., 1964. V.20, N 1. pp.1699 – 1702.
7. Janz G.J., Kozlowski T. R. J. Phys. Chem., 1964. V.40, N 6. pp.1699 – 1702.
8. Prsjazhnyj V.D., Baranov S.P. Ukr. him. zh., 1977. t. 8, № 7. pp. 656– 657.
9. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij. [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds] М.:Mir.1966. P. 117.
10. Snezhkov V., Moschenko I., Mozhaev A. Inzenernyj vestnik Dona, 2015, № 2/2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954.

