
Влияние аниона на спектры комбинационного рассеяния света в расплавах солевых смесей

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

¹Донской государственный технический 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, содержащих галогенид-, нитрат- и перхлорат – анионы. Отмечается постоянство частот при изменении состава расплавленных солевых систем.

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

Расплавы солей и их смесей находят все большее применение в промышленности, что стимулирует систематическое изучение их структуры и свойств. Появляется возможность создания общей теории жидкого состояния. В отличие от нейтральных растворов связь между структурными составляющими расплавленных солей обусловлена, преимущественно, кулоновской природой. Солевые расплавы, как особый класс жидкостей, состоят из противоположно заряженных ионов и обладают специфическими свойствами. При этом они проявляют свойства, присущие всем жидкостям. Используемые нами расплавленные солевые системы включают симметрично заряженные частицы с разными ионными радиусами. При изменении состава смеси проявляются простые концентрационные зависимости физико-химических параметров. Известно, что молекулярные ионы имеют внутренние степени свободы, которым соответствуют свои собственные колебания и которые отражаются на спектрах комбинационного рассеяния света [1]. Каждый ион можно использовать в качестве индикатора, позволяющего фиксировать характеристики его спектра комбинационного рассеяния света. Изучение Раман-спектров или спектров комбинационного рассеяния (КР) света бинарных расплавов позволяет непосредственно наблюдать влияние температуры и любых изменений внешних условий на ионы солей. Смещение частот в спектрах комбинационного рассеяния

солевых расплавов указывают на изменения межмолекулярного взаимодействия при изменении состава и температуры смеси [2]. Полученные данные показали, что молекулярное взаимодействие в солевых расплавах влияет на спектры комбинационного рассеяния света анионов и зависит от катионного окружения [3].

Галогениды двухвалентных металлов в расплавленном состоянии сохраняют фрагменты слоистой кристаллической решетки. Особенности строения таких солей определяют не только температурную зависимость их физико-химических свойств, но и образование смешанных расплавов. Согласно опубликованным данным, в бинарных галогенидных расплавах типа $Me(II)G_2 - Me(I)G_2$ образуются комплексные ионы [4]. При образовании смешанного раствора возникновение ионных новых частиц (комплексных ионов) является не единственным процессом, а происходит одновременно с разрушением квазислоистой структуры. Общий процесс является суммарным – распад ассоциатов и образование комплексов. Изучение колебательных спектров расплавленных смесей, содержащих в качестве одного компонента соль со слоистой решеткой, а в качестве другого – ей подобную или отличную, дает новую информацию о межионных взаимодействиях в бинарных и тройных взаимных солевых расплавах. Спектры комбинационного рассеяния расплавленных индивидуальных солей $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ выявили одну интенсивную поляризованную линию, которая отвечает валентным колебаниям связи $Me(II) - Cl$ [5]. Расплав хлорида цинка сохраняет слоистую структуру кристалла, т.е. состоит из фрагментов кристаллической решетки. Этот вывод согласуется с низкой электропроводностью и высокой вязкостью данного расплава [6]. Экспериментальные результаты для индивидуальных солей хлоридов цинка и кадмия явились основой для изучения и интерпретации спектров комбинационного рассеяния их смешанных расплавов. В спектрах солевой

системы $ZnCl_2 - CdCl_2$, как и для отдельно взятых компонентов, проявляется лишь одна частота валентного колебания. Изменения частот в зависимости от концентрации солевого состава представлены на рисунке (рис.1). При сопоставлении спектров КР, показывающих зависимость частот от состава расплавленных смесей $ZnCl_2 - ZnBr_2$ и $ZnCl_2 - CdCl_2$, наблюдается сходство в характере концентрационной зависимости спектральных линий.

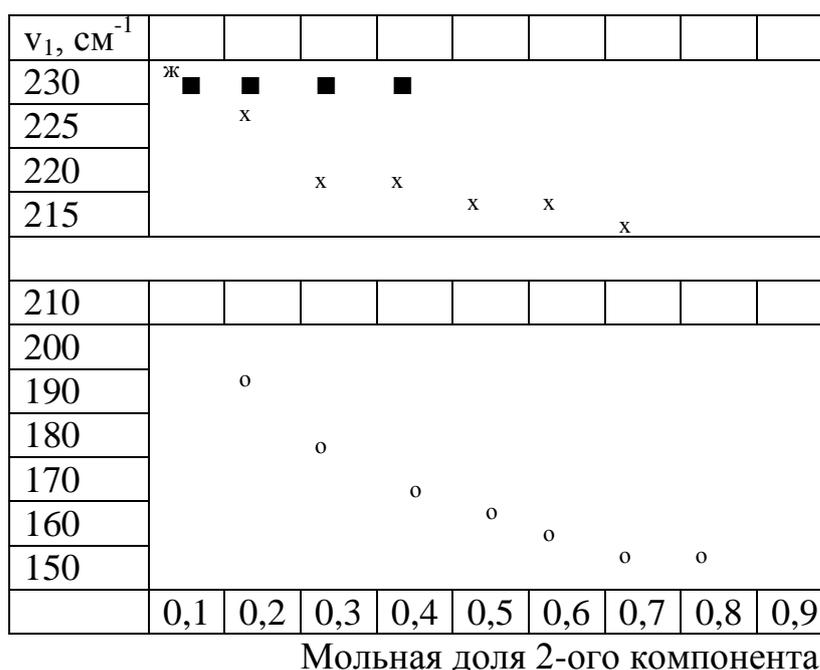


Рис. 1. Концентрационная зависимость частот ν_1 в расплавах (o) $ZnCl_2 - ZnBr_2$, (x) $ZnCl_2 - CdCl_2$ (550 °C), (■) $ZnCl_2 - PbCl_2$

Значения частот колебаний смешанных расплавов обеих систем плавно изменяются от одной соли к другой, причем несколько меньше аддитивных значений, которые определяются по модели идеального раствора [7]. Такая зависимость является следствием структурного подобия смешанного расплава и каждого отдельно взятого компонента. При образовании смеси, фрагменты слоистой решетки сохраняются и меняется лишь состав самой решетки [5]. В расплавах солевой системы $ZnCl_2 - CdCl_2$ происходит замена катионов, а в расплавах $ZnCl_2 - ZnBr_2$ изменяется концентрация анионов. При изменении состава смеси до 0,7 мольной доли второго компонента,

значение частот валентных колебаний составляет в первом случае 40 см^{-1} , во втором 15 см^{-1} . В расплавленной солевой системе $\text{ZnCl}_2 - \text{PbCl}_2$ с увеличением мольной доли хлорида свинца в смеси интенсивность линий, определяющих колебания связи $\text{Zn} - \text{Cl}$ уменьшается, не меняя своего положения в спектре. Такое специфическое изменение спектра подтверждает сложные структурные изменения, сопровождающие образование смешанного расплава — разрушение полимерных цепей $(\text{ZnCl}_2)_n$. Концентрационные изменения спектров комбинационного рассеяния, как и других физико-химических свойств (мольный объем, электропроводность, диаграмма плавкости), дают основание отнести эти расплавленные смеси к простейшим солевым растворам.

Информация о взаимодействии частиц в многокомпонентных солевых расплавах получена из концентрационной зависимости колебательного спектра сложного молекулярного иона. Для бинарных систем оптически активными являются нитрат – ион (NO_3) и перхлорат – ион (ClO_4^-).

В расплавленных солевых смесях нитратов и перхлоратов щелочных металлов наблюдаются частоты внутренних колебаний молекулярных анионов NO_3 и ClO_4^- . Изменение состава солевой смеси отражается на физических характеристиках частотных полос, что позволяет интерпретировать межмолекулярные связи в расплавах (рис.2).

В перхлорат - ионе ClO_4^- наблюдаются 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 [9]. Плоская четырехмассовая звезда нитрат-иона (точечная группа D_{3h}) проявляет четыре колебания: ν_1 – полносимметричное валентное, ν_2 – неплоское деформационное, ν_3 – несимметричное валентное, ν_4 - плоское деформационное.

Первые систематические измерения спектров комбинационного рассеяния бинарных солевых расплавов, содержащих нитрат-ион, показали

простую зависимость частот полносимметричных валентных колебаний от изменения концентрации катионов.

| | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\nu_1, \text{см}^{-1}$ | | | | | | | | | |
| 1069 | | | | | | | x | x | |
| 1068 | | | x | x | | | | | |
| 1067 | x | x | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| 1052 | o | o | o | o | o | o | o | o | o |
| | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |

Мольная доля 2-ого компонента

Рис. 2. Концентрационная зависимость частот ν_1 (NO_3) в расплавах: (x) $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4, \text{ClO}_4$ (o) $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$

Аналогичная зависимость прослеживается в бинарных солевых расплавах перхлоратов щелочных металлов с общим анионом. Аддитивная зависимость частот характеризует системы, как простейшие, и согласуется с данными для других макрофизических свойств [10].

Из наших данных следует, что значения частот спектров комбинационного рассеяния внутренних колебаний двух молекулярных ионов незначительно изменяются при изменении анионного состава расплавленной солевой смеси (рис. 2). Анализ полученных данных при измерении спектров комбинационного рассеяния бинарных расплавов позволяет предполагать, что потенциал межйонного взаимодействия обусловлен параметрами необщих ионов, определяющих тип взаимодействия аниона с его окружением. Влияние последующих ионных координаций практически не проявляется на частотах спектров КР, относящихся к аниону.

Литература:

1. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.: ИЛ. 1952. – 463 с.
2. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можяев А.М. Спектры комбинационного рассеяния расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов и их

-
- смесей. «Науковедение», 2012, № 4. URL: publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012/
3. 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.
4. Bredig M., Artsdalen E. Complexes in molten salts $ZnCl_2 - CdCl_2$ // J. chem. Phys., 1956. V.24, N 2. P. 478.
5. Tanaka M., Balasubrahmanyam K., Vockris J. Raman spectra $CdCl_2 - KCl$ // J. Electrochim Acta, 1963. — V.8, N 8 – pp. 621-623.
6. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей/ М.: Наука, 1979. 102 с.
7. 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: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954.
8. Укше В.А. Строение расплавленных солей. М.: 1966. – 431 с.
9. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: ИЛ. 1966. – 411 с.
10. 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.

References

1. Kol'raush K. Spektry kombinacionnogo rassejaniya: Monografija. [Raman spectra] М.: ИЛ. 1952. 463 p.
2. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N., Mozhaev A. Naukovedenje. 2012, № 4. URL: publ.naukovedenie.ru/magazine/archive/n4y2012/

3. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N., Rusakova E.B. Inzenernyj vestnik Dona. 2017, №1. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2017/4047.
4. Bredig M., Artsdalen E. Complexes in molten salts ZnCl₂ CdCl₂. J. chem. Phys., 1956. V.24, № 2. P. 478.
5. Tanaka M., Balasubrahmanyam K., Bockris J. Raman spectra CdCl₂ – KCl. J. Electrochim Acta, 1963. V.8, № 8. pp. 621-623.
6. Smirnov M., Hohlov V. Antonov A. M: Nauka, 1979. 102 p.
7. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N., Mozhaev A.M. Inzhenernyj vestnik Dona. 2015, № 2. ч. 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/2954.
8. Ukshe V.A. Stroenie rasplavleni solei. [Structure of molten salts]. M.: 1966. 431 p.
9. Nakamoto K. Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij. [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. M.:Mir.1966. 411 p.
10. Prisjazhnyj V.D., Baranov S.P. Ukr. him. zh., 1979. V. 45, № 5. pp.387 – 391.