

## Химические науки

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО  
РАСSEЯНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ  
НИТРИТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВСнежков В.И., Богданов А.Е.,  
Корабельников Г.Я.*Ростовский государственный строительный  
университет, Ростов-на-Дону, e-mail:  
vladasnegok@mail.ru*

Термодинамические и транспортные свойства солевых расплавов изучены в известной степени подробно. Применение спектроскопических методов к исследованию расплавленных солей дает существенные дополнительные

сведения о структуре ионных жидкостей и характере межчастичных взаимодействий в них. В частности, применение колебательной спектроскопии может ответить на такие вопросы, как связь точечной группы симметрии молекулярного иона и катионного окружения, т.е. влияние природы ближайших соседей на симметрию молекулярного иона и нахождение коррелятивных соотношений между спектроскопическими характеристиками соли с молекулярным ионом и ее физическими и химическими свойствами.

Полученные нами значения частот спектров комбинационного рассеяния (КР) расплавленных нитритов и перхлоратов щелочных металлов представлены в таблице.

Частоты спектров КР расплавленных солей щелочных металлов

№ п/п	Соль	$T_{пл}, K$	$\nu_1, cm^{-1}$	$\nu_2, cm^{-1}$	$\nu_3, cm^{-1}$	$\nu_4, cm^{-1}$
1	LiNO <sub>2</sub>	475	1346	831	1258	
2	Na NO <sub>2</sub>	556	1336	815	1225	
3	K NO <sub>2</sub>	710	1324	801	1223	
4	Rb NO <sub>2</sub>	695	1319	799	1218	
5	Cs NO <sub>2</sub>	674	1315	796	1217	
6	LiClO <sub>4</sub>	520	956	459	1122	630
7	Na ClO <sub>4</sub>	734	941	475; 455	1114; 1079	629
8	K ClO <sub>4</sub>	861	934	465	1110; 1079	628
9	Rb ClO <sub>4</sub>	868	934	462	1110; 1084	627
10	Cs ClO <sub>4</sub>	844	933	460	1105; 1082	626

Нелинейная трехатомная молекула NO<sub>2</sub><sup>-</sup> принадлежит к одной из точечных групп низкой симметрии – группе C<sub>2v</sub>. Имеет три внутренние степени свободы и соответственно этому три нормальных колебания в колебательной спектроскопии:  $\nu_1$  – симметричное валентное колебание обеих связей,  $\nu_2$  – деформационное колебание,  $\nu_3$  – валентное антисимметричное колебание. Расстояние N–O составляет 1,236 Å и O–O 2,10 Å, угол O–N–O равен 115,4°. Ион NO<sub>2</sub><sup>-</sup> сохраняется в растворах и расплавах, что подтверждается спектральными и рентгеноструктурными исследованиями. Молекулы точечных групп низкой симметрии не содержат осей симметрии порядка  $n > 2$  и поэтому не имеют вырожденных колебаний. Получение спектров расплавленных нитритов щелочных металлов представляет собой значительную сложность, так как расплавы нитритов термически устойчивы в ограниченном интервале температур.

Ион ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 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<sub>2</sub>.

По литературным данным и нашим измерениям спектров в расплавленных перхлоратах щелочных металлов видно, что у большинства соединений частота антисимметричных валентных колебаний выше, чем частота симметричных колебаний ( $\nu_1$ ). Однако в расплавах нитритов щелочных металлов соотношение частот противоположно. Рентгеновские исследования нитрита натрия указывают на увеличение расстояния N–O нитрит-иона в высокотемпературной модификации и уменьшение угла O–N–O. Основываясь на последнем, можно допустить, что в расплавленных нитритах щелочных металлов длины связей и деформация аниона NO<sub>2</sub><sup>-</sup> больше, чем в кристаллах. На спектрах КР нитритов щелочных металлов отчетливо проявляется зависимость частот полносимметричного валентного колебания  $\nu_1$  и деформационного колебания  $\nu_2$  от поляризующей силы катиона. При замене катионов в ряду Li<sup>+</sup>–Na<sup>+</sup>–K<sup>+</sup>–Rb<sup>+</sup>–Cs<sup>+</sup> обнаруживается уменьшение значений этих частот, относящихся к нитрит-иону. Аналогичное уменьшение значений частот полносимметричного валентного колебания  $\nu_1$  и деформационного колебания  $\nu_4$  наблюдается у перхлорат-иона.