

## КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ДИНАМИКОЙ ГИДРОКСИД-ИОНА И СВОЙСТВАМИ ПЕРЕНОСА ГИДРОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© И. Д. Закирьянова, 2013

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия, optica96@ihte.uran.ru

Ранее методом высокотемпературной спектроскопии КРС было обнаружено, что в гидроксидных и гидроксидно-хлоридных расплавах образуются ионные ассоциаты [1]. Представляет интерес проверить, как сказываются особенности строения таких ионных жидкостей (в частности, образование водородной связи  $\text{OH}^- \dots \text{Cl}^-$  в гидроксидно-хлоридных расплавах) на их свойствах переноса.

К сожалению, имеющиеся сведения по физико-химическим свойствам этих химически агрессивных расплавов крайне малочисленны. С привлечением имеющихся данных по вязкости и электропроводности расплава гидроксида натрия [2] нами установлены корреляции между временем ориентационной релаксации  $\tau_{2R}$ , относительным моментом инерции  $I_{\text{эфф}}/I_0$  гидроксид-иона (определяемые с использованием его спектральных характеристик [1]) и величинами  $1/(\Lambda \cdot T)$ ,  $\eta/T$  (рис. 1).

Линейный вид этих зависимостей прямо указывает на определяющую роль кластерного строения расплавленного гидроксида натрия в динамике аниона  $\text{OH}^-$  и транспортных свойствах электролита: увеличение температуры расплава приводит к разрушению ионных кластеров, в результате чего повышается его электропроводность, уменьшается вязкость, увеличивается свобода переориентационного движения и уменьшается относительный момент инерции гидроксид-иона.

Для выяснения вопроса о существовании подобных корреляций при изменении анионного состава гидроксидно-хлоридных расплавов нами с привлечением имеющихся литературных данных по удельной электропроводности [3] были рассчитаны молярная и парциальные электропроводности в бинарных смесях  $\text{NaOH-NaCl}$  для температуры 873 К (рис. 2).

Видно, что парциальная электропроводность гидроксида натрия нелинейно меняется при изменении его содержания в гидроксидно-хлоридном расплаве, что свидетельствует о неэквивалентном замещении гидроксид-иона на анион хлора в первой координационной сфере катиона  $\text{Na}^+$  и косвенно подтверждает образование ионных ассоциатов  $\text{Na}^+ - \text{OH}^- \dots \text{Cl}^- - \text{Na}^+$  с водородными связями.

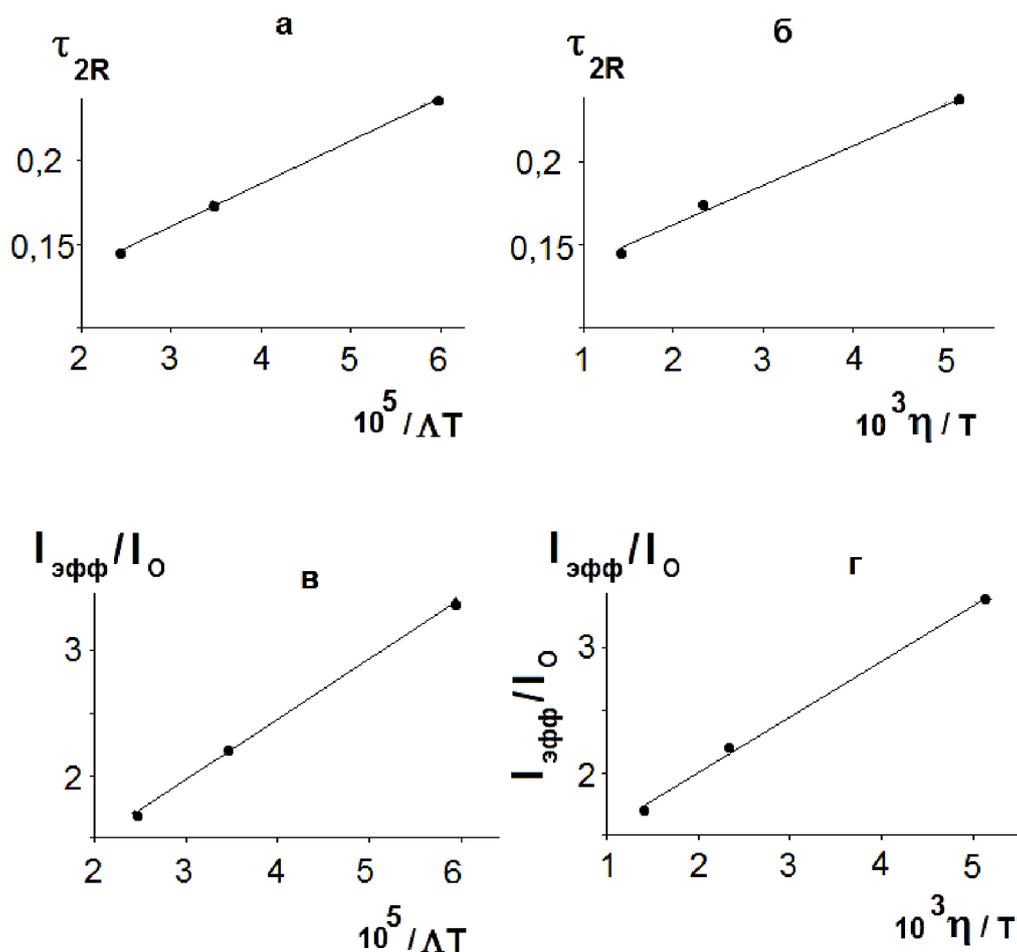


Рис. 1. Корреляция между временем ориентационной релаксации  $\tau_{2R}$  (пс) (а, б), относительным моментом инерции  $I_{эфф}/I_0$  (в, г) гидроксид-иона в расплаве NaOH и его молярной электропроводностью  $\Lambda$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ), вязкостью  $\eta$  (сП)

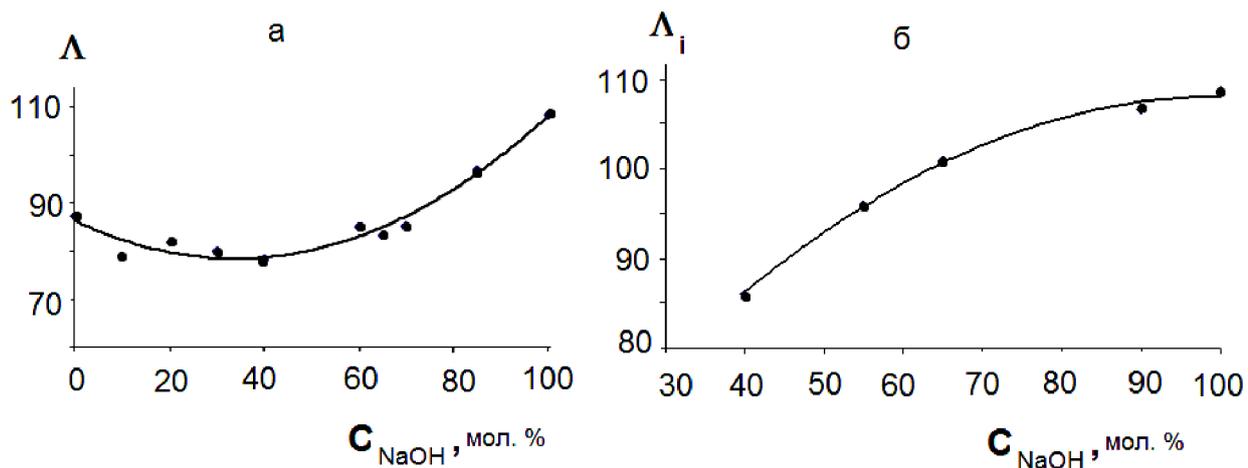


Рис. 2. Молярная электропроводность  $\Lambda$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) бинарных смесей NaOH-NaCl (а); парциальная молярная электропроводность  $\Lambda_i$  ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) гидроксида натрия в бинарных смесях NaOH-NaCl (б) ( $T = 873 \text{ K}$ )

Корреляционная зависимость между временем ориентационной релаксации гидроксид-иона  $\tau_{2R}$ , его относительным моментом инерции  $I_{эфф}/I_0$  и

парциальной электропроводностью гидроксида натрия при изменении анионного состава гидроксидно-хлоридной смеси в изотермических условиях носит линейный характер (рис. 3). Это указывает на прямую связь между динамикой иона  $\text{OH}^-$  и свойствами электропереноса гидроксидно-хлоридных расплавов. Действительно, при увеличении содержания хлорида натрия возрастает число гидроксид-ионов, участвующих в образовании водородной связи. Время ориентационной релаксации и относительный момент инерции таких  $\text{OH}^-$  ионов возрастают, вместе с тем ухудшаются электропроводящие свойства электролита.

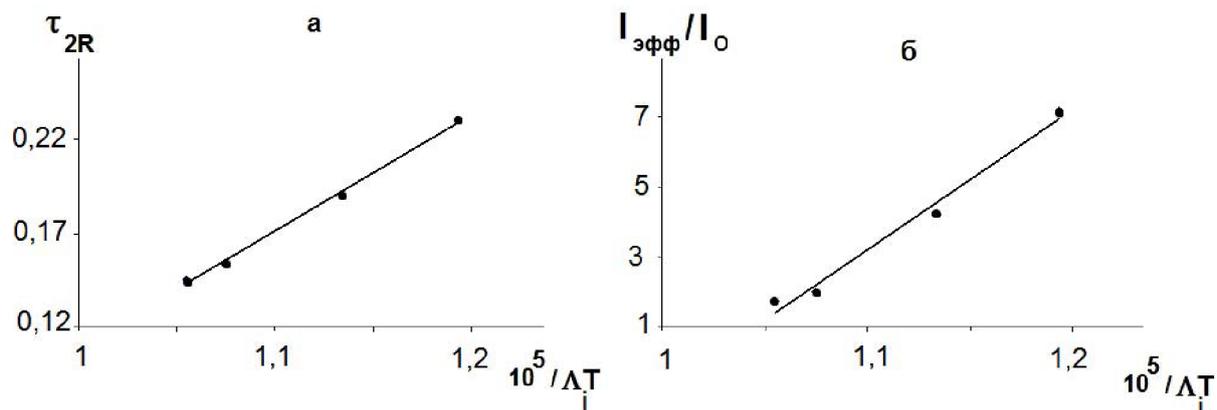


Рис. 3. Корреляции между временем ориентационной релаксации  $\tau_{2R}$  (пс) (а), относительным моментом инерции  $I_{эфф}/I_0$  (б) гидроксид-иона в расплавах NaOH-NaCl, содержащих 100, 90, 65 и 55 мол.% NaOH и его парциальной молярной электропроводностью  $\Lambda_1$  ( $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mоль}^{-1}$ ),  $T = 873 \text{ K}$

Найденные эмпирические корреляционные зависимости между динамическими параметрами гидроксид-иона и транспортными характеристиками гидроксидно-хлоридных расплавов имеют физико-химическое обоснование, основанное на особенностях их строения и могут быть использованы для оценки и прогнозирования свойств переноса неизученных гидроксидно-хлоридных электролитов с использованием данных, получаемых методом высокотемпературной спектроскопии КРС.

### Список литературы

1. Zakir`yanova I. D., Khokhlov V. A., Kochedykov V. A. Raman spectra and microdynamics of the hydroxide-ion in molten NaOH and NaOH-NaCl mixtures // J. of Molecular Liquids. 1999. V. 83. P. 153–162.
2. Janz G., Tomkins R. Molten Salts: V. 5, part 2. Additional single and multi – component salt systems // J. Chem. Phys. 1983. V. 12, № 3. P. 591–815.
3. Загребин С. А. Физико-химические свойства карбонатно-хлоридно-гидроксидных расплавов, используемых при вскрытии циркониевого концентрата : дис. ...канд. хим. наук. Екатеринбург, 2000. 106 с.