

Исследование концентрационных зависимостей ИК-спектров водных растворов хлоридов щелочных металлов при отрицательной температуре

А. В. Королёва,^{1,а} В. К. Матвеев^{2,б}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

² *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Статья поступила 12.07.2017, подписана в печать 27.11.2017.

В статье проведено исследование концентрационных зависимостей спектров водных растворов LiCl, NaCl, RbCl, CsCl в диапазоне от 4 до 0.2 М и водного раствора KCl в диапазоне от 3 до 0.2 М при температуре -3.5°C в средней ИК-области. Определены волновые числа максимумов полос поглощения валентных (ν_1 , ν_3), составного $\nu_2 + \nu_L$ и деформационного ν_2 колебаний для указанных концентраций. Установленные тенденции смещения исследуемых полос поглощения позволили сделать выводы относительно структурных изменений в изучаемых растворах при понижении концентрации в исследуемом диапазоне. Осуществленный расчет показал увеличение энергии водородных связей между молекулами воды и уменьшение их длин при понижении концентрации для всех исследуемых растворов.

Ключевые слова: ИК-спектры, водные растворы хлоридов щелочных металлов, концентрационная зависимость спектров, энергия водородной связи.

УДК: 535.34, 539.19. PACS: 33.20.Ea.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию водных растворов солей обусловлен их применением в медицинских целях, содержанием солей в водах морей и океанов. Добавление в воду соли приводит к изменению ее структуры. Кроме того, растворение в воде соли вызывает понижение температуры замерзания. При этом чем больше концентрация раствора, тем сильнее уменьшается температура кристаллизации. При понижении температуры водных растворов галогенидов щелочных металлов ниже 0°C происходят изменения в их структуре. Рентгенографическим методом было установлено, что при переохлаждении этих растворов координационное число для катионов уменьшается, а для анионов — увеличивается. Это связано с тем, что при переохлаждении растворов происходит укрепление структуры воды, восстановление водородных связей, вовлечение несвязанных молекул воды в сетку водородных связей [1]. Исследование водных растворов при отрицательных температурах представляет интерес в связи с тем, что в области переохлаждения вода проявляет большое количество аномальных свойств. Изучение растворов галогенидов щелочных металлов при отрицательных температурах является важным для криобиологии [2].

Ранее исследования концентрационных зависимостей ИК-спектров водных растворов галогенидов щелочных металлов проводились только при положительных температурах [3–8]. При этом изучение области отрицательных температур представляет большой

интерес ввиду указанных выше причин. В данной статье впервые проведено исследование концентрационных зависимостей ИК-спектров водных растворов LiCl, NaCl, RbCl, CsCl в диапазоне от 4 до 0.2 М и водного раствора KCl в диапазоне от 3 до 0.2 М при отрицательной температуре -3.5°C . При указанной температуре все изучаемые растворы оставались в жидкой фазе. Проведенные исследования позволили сделать выводы относительно структурных изменений, происходящих в данных растворах при понижении концентрации.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Подробно экспериментальная установка описана в [9, 10]. ИК-спектры растворов были получены методом НПВО на ИК-фурье-спектрометре «MIDAC M4000» (MIDAC Corporation, США). Используемый метод НПВО — с многократным отражением излучения (10 раз). Он обеспечивается с помощью специального HATR-устройства и ячейки для размещения исследуемых образцов (производства компании «Pike Technologies», США). Применялась ячейка с кристаллом Ge, при использовании которой рабочая область спектрометра находится в диапазоне $780\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Спектры получались с разрешением 8 см^{-1} . Для охлаждения растворов до температуры -3.5°C использовался термостатирующий металлический блок. Он охлаждается за счет прохождения через него хладагента от жидкостного низкотемпературного термостата «KRIO-VT-01» («Термэкс», Россия). Блок устанавливается на ячейку, предназначенную для размещения изучаемого образца. Температура образцов измерялась бесконтактным ИК-термометром «Кельвин-ИКС с ин-

^а E-mail: koroleva.phys@mail.ru

^б E-mail: vkmatveev@inbox.ru

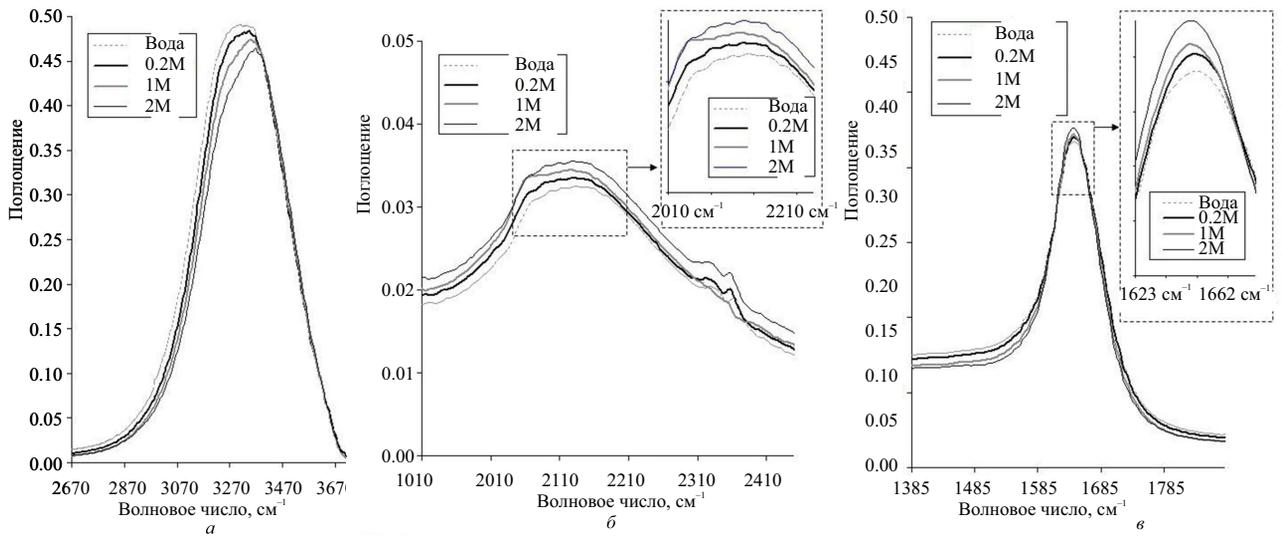


Рис. 1. Концентрационная зависимость ИК-спектров водного раствора LiCl для полосы поглощения: *a* – валентных колебаний (ν_1, ν_3); *b* – составного колебания $\nu_2 + \nu_L$; *v* – деформационного колебания ν_2

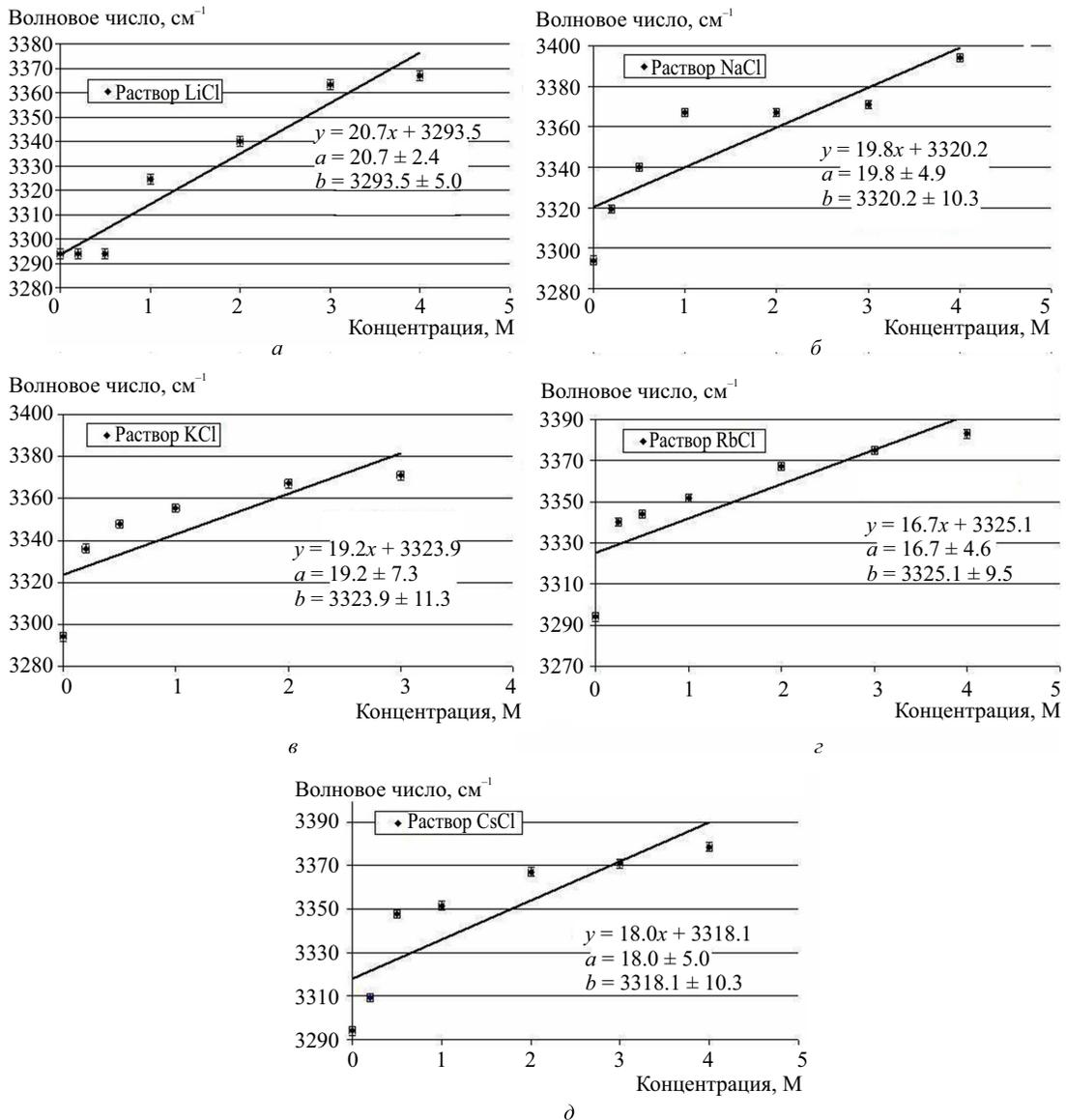


Рис. 2. Концентрационная зависимость волнового числа максимума полосы поглощения валентных колебаний для водного раствора: *a* – хлорида лития, *б* – хлорида натрия, *в* – хлорида калия, *г* – хлорида рубидия, *д* – хлорида цезия

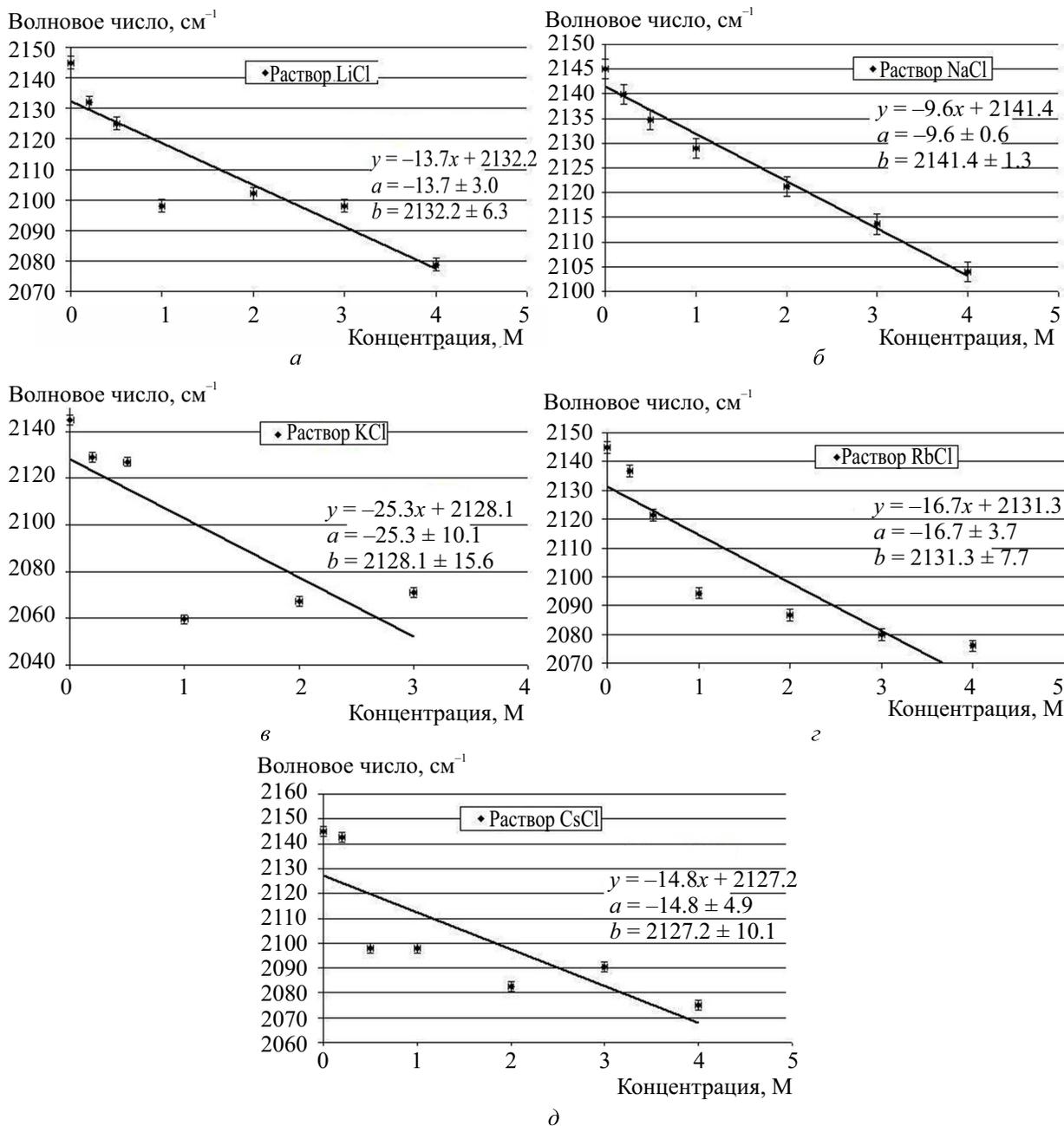


Рис. 3. Концентрационная зависимость волнового числа максимума полосы поглощения составного колебания для водного раствора: а – хлорида лития, б – хлорида натрия, в – хлорида калия, г – хлорида рубидия, д – хлорида цезия

дикатором» (ЗАО «Евромикс», Россия) с погрешностью 0.5°C . Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью дистиллятора «ДЭ-4» (ЗАО «Завод “Электромедоборудование”», Россия). Используемые реактивы солей были марки х. ч. («Лабтех», Россия).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведено исследование концентрационных зависимостей ИК-спектров водных растворов LiCl, NaCl, RbCl, CsCl в диапазоне от 4 до 0.2 М и водного раствора KCl в диапазоне от 3 до 0.2 М при температуре -3.5°C . Были определены закономерности смещения при изменении концентрации для полос поглощения деформационного ν_2 , составного $\nu_2 + \nu_L$ и валентных (ν_1 , ν_3) колебаний. Для всех полос поглощения при каждой концентрации определялись волновые числа их максимумов с высокой точностью с помощью созданной программы [11, 12]. С помощью этой программы рассчитывались производные всех полос. Волновое число максимума полосы поглощения определялось по точке пересечения производной с осью волнового числа. Точность для каждого волнового числа $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Точность по концентрации $\pm 0.01 \text{ М}$.

При растворении соли в воде имеет место ослабление и разрушение водородных связей между молекулами воды за счет присутствия ионов соли. При этом происходит смещение полос поглощения. Волновое число максимума валентной полосы поглощения (ν_1 , ν_3) растворов хлоридов щелочных металлов по сравнению с ИК-спектром воды увеличивается, волновое число максимума составной полосы $\nu_2 + \nu_L$ — уменьшается, волновое число максимума деформационной полосы поглощения ν_2 незначительно смещается в область меньших волновых чисел.

При понижении концентрации растворов хлоридов щелочных металлов в изучаемом диапазоне при температуре -3.5°C смещения волновых чисел максимумов полос поглощения происходят в тех же направлениях, что и при понижении температуры данных растворов одной концентрации [12] (рис. 1).

Волновое число максимума валентной полосы поглощения уменьшается при понижении концентрации, волновое число максимума составной полосы поглощения увеличивается, волновое число максимума деформационной полосы поглощения незначительно увеличивается. Концентрационные зависимости волновых чисел были аппроксимированы линейными зависимостями, полученными методом наименьших квадратов (рис. 2, 3, 4).

Полученные зависимости обусловлены тем, что при понижении концентрации происходит усиление водородных связей между молекулами воды (так же, как и при понижении температуры), уменьшается количество катионов и анионов, разрушающих водород-

ные связи, понижается число молекул H_2O , вовлеченных в координационные сферы ионов. Для раствора LiCl волновое число максимума валентной полосы поглощения меньше (для каждой концентрации), чем для остальных растворов хлоридов щелочных металлов. Максимальное уменьшение волнового числа валентной полосы среди всех изучаемых растворов наблюдается для раствора LiCl (3294 см^{-1}) концентрации 0.2 М.

Это, возможно, объясняется тем, что сила водородных связей в растворе хлорида лития больше, чем в растворах хлоридов других щелочных металлов. Поскольку радиус иона лития меньше радиусов ионов остальных щелочных металлов, он меньше способствует разрушению водородных связей. Кроме того, ион лития относится к космотропам — ионам, упорядочивающим структуру воды, для которых в целом наблюдается большая сила водородных связей между молекулами воды в растворе [13]. Для деформационной полосы поглощения наблюдается постоянство волнового числа ее максимума для раствора LiCl при изменении концентрации в исследуемом диапазоне (1643 см^{-1}). Это обусловлено малым радиусом иона лития по сравнению с ионами остальных щелочных металлов. Вследствие этого он в меньшей мере разрушает водородные связи, влияющие на деформационное колебание, и изменение концентрации почти ничего не меняет.

Для каждого из исследуемых растворов хлоридов щелочных металлов были рассчитаны энергии и длины водородных связей между молекулами воды при понижении концентрации с помощью формул Иогансена

$$-E_H = \frac{18\Delta\nu}{720 + \Delta\nu},$$

$$R_H = 2.44(-E_H)^{-0.2},$$

где $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$, ν — частота колебания связанных ОН-групп, ν_0 — частота колебания свободных ОН-групп [14], $\nu_0 = 3600 \text{ см}^{-1}$ [15].

Как видно из рис. 5, для всех изучаемых растворов энергия водородных связей увеличивается, а их длина уменьшается при понижении концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение концентрации водных растворов LiCl, NaCl, RbCl, CsCl от 4 до 0.2 М и водного раствора KCl от 3 до 0.2 М при температуре -3.5°C приводит к смещению волновых чисел максимумов полос поглощения в ИК-спектре. Тенденция смещения волновых чисел максимумов полос при понижении концентрации такая же, как и при понижении температуры данных растворов одной концентрации. При уменьшении концентрации волновое число максимума полосы поглощения валентных колебаний (ν_1 , ν_3) смещается в область меньших значений, составного колебания $\nu_2 + \nu_L$ —

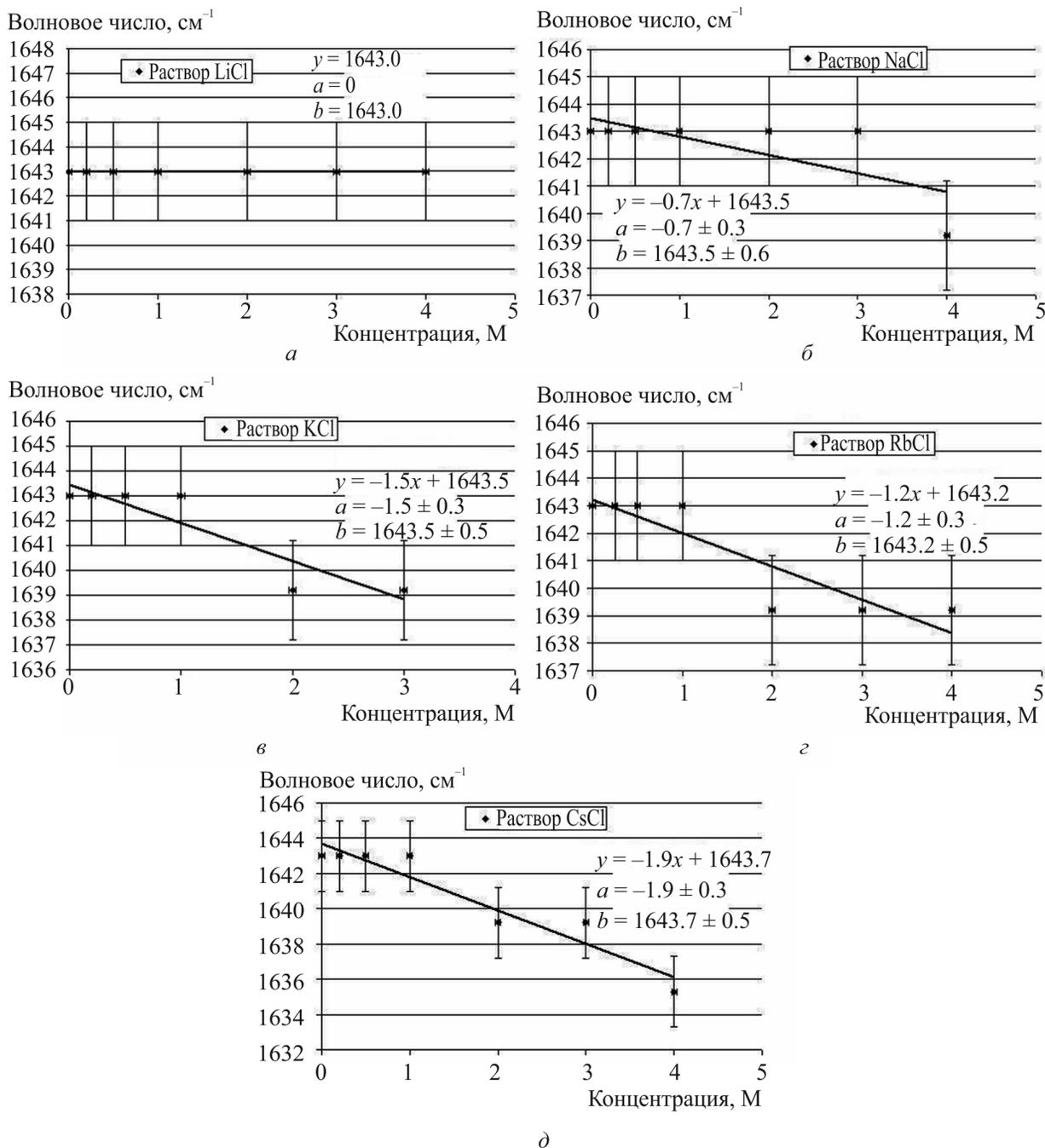


Рис. 4. Концентрационная зависимость волнового числа максимума полосы поглощения деформационного колебания для водного раствора: а – хлорида лития, б – хлорида натрия, в – хлорида калия, г – хлорида рубидия, д – хлорида цезия

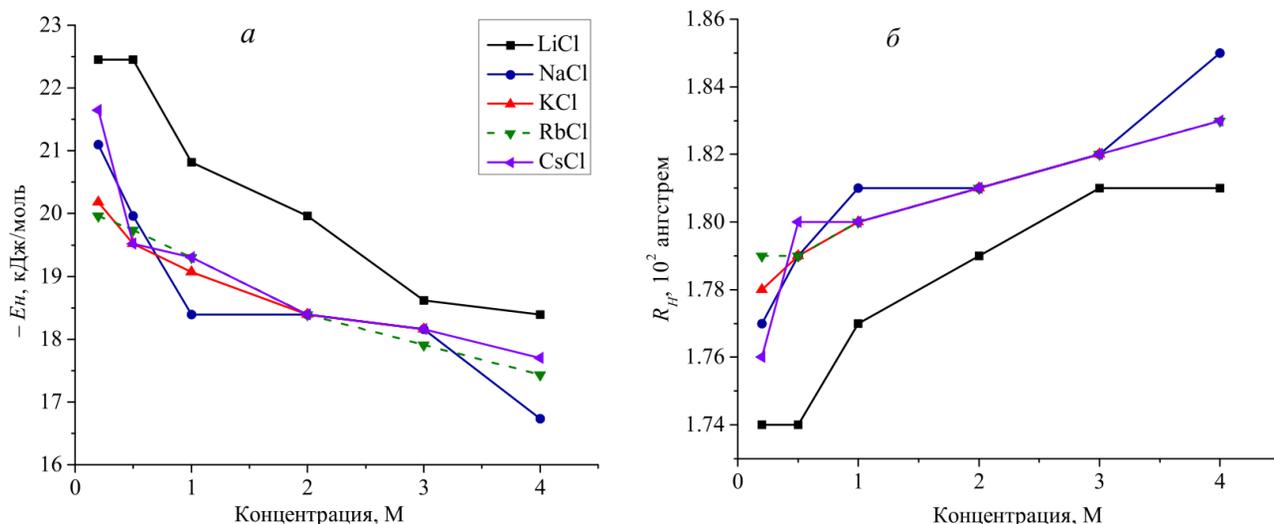


Рис. 5. Зависимость энергии водородных связей (а) и длины водородных связей (б) между молекулами воды растворов хлоридов щелочных металлов от концентрации при температуре -3.5°C

в область больших. Волновое число максимума полосы деформационного колебания ν_2 незначительно увеличивается. Такая тенденция изменения волновых чисел максимумов полос поглощения обусловлена усилением водородных связей между молекулами воды при уменьшении концентрации раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов П. Р., Тростин В. Н. Структура водных растворов неорганических электролитов в широком диапазоне концентраций и температур. Иваново: ИХР РАН: ФГУП «Издательство «Иваново»», 2003.
- Франкс Ф. (ред.) Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C . Киев: Наук. думка, 1985.
- Yoshikawa N., Sato H., Ohya H. // *Analyt. Scienc.* 1998. **14**. P. 803.
- Max J.-J., CityBlois S., Veilleux A., Chapados C. // *Can. J. Chem.* 2001. **79**. P. 13.
- Max J.-J., Gessinger V., Driessche C. et al. // *J. Chem. Phys.* 2007. **126**. 184507.
- Park S., Fayer M. D. // *Proc. Nat. Acad. Scienc.* 2007. **104**, N 43. P. 16731.
- Giammanco C. H., Wong D. B., Fayer M. D. // *J. Phys. Chem. B.* 2012. **116**. P. 13781.
- Давидьян А. Г., Кудрев А. Г., Мюнд Л. А. и др. // Ж. общ. хим. 2014. **84**. С. 1596. (Davidian A. G., Kudrev A. G., Myund L. A. et al. // *Rus. J. Gener. Chem.* 2014. **84**. P. 1877.)
- Хахалин А. В., Королева А. В., Ширишов Я. Н. // Сб. трудов Научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные аспекты инновационных проектов физического факультета МГУ». 11 октября 2011. Москва, МГУ, 2011. С. 180.
- Хахалин А. В., Королева А. В., Ширишов Я. Н. // Приборы и техника эксперимента. 2013. № 6. С. 1. (Khakhalin A. V., Koroleva A. V., Shirshov Ya. N. // *Instrum. Exp. Tech.* 2013. **56**, N 6. P. 749.
- Хахалин А. В., Королева А. В., Хамидуллина Р. Ф. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2015. № 5. С. 68. (Khakhalin A. V., Koroleva A. V., Khamidullina R. F. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2015. **70**, N 5. P. 397.)
- Королева А. В. Новый метод исследования инфракрасных спектров фазовых состояний водных систем при различных температурах: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2016.
- Chaplin M. Water structure and science. London South Bank University. Page last updated Apr 19 2017. http://www1.lsbu.ac.uk/water/kosmotropes_chaotropes.html [accessed May 3 2017]
- Соколов Н. Д. Водородная связь. Сб. статей. М.: Наука, 1981.
- Карякин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973.

Investigation of the concentration dependences of IR spectra of aqueous solutions of alkali metal chlorides at the negative temperatureA. V. Koroleva^{1,a}, V. K. Matveev^{2,b}¹*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.*²*Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^akoroleva.phys@mail.ru, ^bvkmatveev@inbox.ru.*

In this work, the concentration dependences of IR spectra were studied for aqueous LiCl, NaCl, RbCl, and CsCl solutions within the range from 4 to 0.2 M and an aqueous KCl solution within the range from 3 to 0.2 M at a temperature of -3.5°C in the middle IR region. The wavenumbers of the absorption band maxima were determined for stretching (ν_1 , ν_3), combined ($\nu_2 + \nu_L$), and bending ν_2 vibrations at these concentrations. The established trends of the shift in the considered absorption bands provided a basis to make several conclusions about the structural transformations of the studied solutions with a decrease in concentration within the studied range. The calculations demonstrated an increase in the energy of hydrogen bonds between water molecules and their reduction in length with decreasing concentration for all of the studied solutions.

Keywords: IR spectra, aqueous solutions of alkali metal chlorides, concentration dependence of spectra, hydrogen bond energy.

PACS: 33.20.Ea.

Received 12 July 2017.

English version: *Moscow University Physics Bulletin. 2018. 73, No. 4. Pp. 388–393.*

Сведения об авторах

1. Королёва Александра Валерьевна — канд. физ.-мат. наук, инженер 1-й категории; тел.: (916) 256-60-18, e-mail: koroleva.phys@mail.ru.
2. Матвеев Владимир Константинович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-29-50, e-mail: vkmatveev@inbox.ru.