

УДК 541.65:539.196

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ ЧАСТОТ ЛИНИЙ
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ИОННЫХ СИСТЕМ**

С. А. Кириллов

Как известно, межчастичные взаимодействия (МЧВ) в конденсированных средах существенно влияют на положение колебательных уровней сложных частиц, приводя к смещению частот колебаний по сравнению с теми значениями, которые характерны для этих частиц в газовой фазе [1—3]. Поэтому исследования колебательных спектров могут дать ценную информацию о природе МЧВ в конденсированных системах, в частности в молекулярных жидкостях и растворах. Однако спектроскопические исследования МЧВ в ионных системах, в первую очередь в расплавах, до сих пор не имеют теоретического обоснования. Предпринимались лишь попытки найти коррелятивные соотношения между частотами линий в колебательных спектрах анионов и параметрами (размер, поляризующая способность) катионов в расплавах различного катионного состава [4—6] либо перенести представления, развитые для молекулярных жидкостей, на расплавленные соли [7].

Ранее [8] нами были развиты представления о спектроскопических проявлениях МЧВ в ионных системах. В настоящей работе мы анализируем их предсказательные возможности, произведя, в частности, полный расчет изменения частот колебания ν_1 нитрат-иона в расплавах и кристаллах различного катионного состава.

Расчетные формулы. Задача о влиянии МЧВ на положение колебательных уровней частицы была решена в [8] на примере ангармонического осциллятора с использованием метода, восходящего к идеям Бухгейма [9] в формулировке авторов [3]. Потенциальная энергия осциллятора записывается в виде

$$V^{(i)} = \frac{1}{2} K_i Q_i^2 + g_i Q_i^3 + j_i Q_i^4, \tag{1}$$

где Q — нормальная координата колебания ($[Q] = \text{г}^{1/2} \text{ см}$), а индекс i относится к фазовому состоянию системы.

Волновые числа переходов между уровнями с колебательными квантовыми числами ν_j и энергией

$$E_{\nu_j}^{(i)} = hc\nu_0^{(i)} \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right) - hc\nu_0^{(i)} x_i \left(\nu_j + \frac{1}{2} \right)^2 \tag{2}$$

($\nu_0^{(i)} = (2\pi c)^{-1} K_i^{1/2}$ — гармоническое волновое число; x_i — постоянная ангармоничности; h — постоянная Планка; c — скорость света) составляют

$$\nu_{\nu_1 \rightarrow \nu_2}^{(i)} = h^{-1} c^{-1} (E_{\nu_2}^{(i)} - E_{\nu_1}^{(i)}), \tag{3}$$

причем

$$x_i = \frac{1}{hc\nu_0^{(i)}} \left(\frac{30\bar{Q}_i^6 g_i^2}{hc\nu_0^{(i)}} - 6\bar{Q}_i^4 j_i \right) = \frac{hc\nu_0^{(i)}}{4D_i}, \tag{4}$$

где $\bar{Q}_i = (8\pi^2 c\nu_0^{(i)} h^{-1})^{-1/2}$ — среднеквадратичная амплитуда колебаний, а D_i — энергия диссоциации связи в частице. Если парная потенциальная энергия МЧВ в среде записана уравнением

$$V^{(\text{МЧВ})} = eL_e + \mu L_\mu^{(1)} + \mu^2 L_\mu^{(2)} + \alpha L_\alpha + AR^{-n} \tag{5}$$

(e , μ , α — заряд, дипольный момент и поляризуемость исследуемой частицы; A и n — постоянные в Борн — Майеровском выражении для энергии отталкивания), то можно показать, что

$$v_0 = v_0^{(0)} + t_1 [\mu'' L_\mu^{(1)} + (2\mu^{(0)}\mu'' + 2\mu'^2) L_\mu^{(2)} + \alpha'' L_\alpha - 6g_0 t_2 (\mu' L_\mu^{(1)} + 2\mu^{(0)}\mu' L_\mu^{(2)} + \alpha' L_\alpha) + 12j_0 t_2^2 (\mu' L_\mu^{(1)} + 2\mu^{(0)}\mu' L_\mu^{(2)} + \alpha' L_\alpha)^2], \quad (6)$$

$$g = g_0 - 4j_0 t_2 (\mu' L_\mu^{(1)} + 2\mu^{(0)}\mu' L_\mu^{(2)} + \alpha' L_\alpha), \quad (7)$$

$$j = j_0, \quad (8)$$

где $t_1^{-1} = 8\pi^2 c^2 v_0^{(0)}$, $t_2^{-1} = 4\pi^2 c^2 v_0^{(0)2}$, $\mu^j (\alpha^j) = d^j \mu (\alpha) / dQ^j$, величины с индексом «0» определены в газовой фазе, а без индекса — в конденсированной среде.

Как следует из [8], кулоновские силы и силы отталкивания в рамках избранных приближений не находят спектроскопических проявлений, и в уравнениях (6), (7) фигурируют лишь $L_\mu^{(1)}$, $L_\mu^{(2)}$ и L_α , для определения которых предложено использовать функции радиального распределения (ФРП). Усреднение потенциалов типа (5) для ионных систем требует некоторых пояснений. Если считать, что заряд иона локализован в центре сферы, описанной его радиусом, то дипольный момент такой системы можно принять равным нулю. По крайней мере, это безусловно справедливо для частиц достаточно высокой симметрии (O_h , T_d , D_{3h} и т. п.). Используя такое предположение, мы можем заключить, что для расплавов $L_\mu^{(1)}$ равно нулю, а при усреднении $L_\mu^{(2)}$ по углам достаточно пользоваться выражениями для случая малых энергий МЧВ: вклад в дипольный момент будут давать лишь произведения вида $j^{-1} \mu^j Q^j$. Это коренным образом отличает расплавы от ионных растворов и высокодипольных систем, где имеют место эффекты ориентационного упорядочения по отношению к исследуемой частице, энергии ион-дипольных взаимодействий превышают kT , а потому усреднения по углам необходимо выполнять, используя данные о молекулярном строении системы или основываясь, например, на функции Дебая—Ланжевена [10, 11].

Таким образом, между спектральными сдвигами ($\Delta v = v_{v_1 \rightarrow v_2} - v_{v_1 \rightarrow v_2}^{(0)}$) и потенциалами МЧВ в среде существует вполне определенное соответствие. Основываясь на выражениях (6) — (8), можно производить расчет спектральных сдвигов при переносе частицы из газа в различные конденсированные среды, располагая набором характеристик частицы в газовой фазе ($v_0^{(0)}$, g_0 , j_0 , μ' , μ'' , α' , α'') и зная вид параметров потенциала МЧВ $L_\mu^{(1)}$, $L_\mu^{(2)}$, L_α .

Изменение частот колебаний нитрат-иона в расплавах различного катионного состава. Как известно, в случае молекулярных систем решение задачи о спектральных сдвигах встречает определенные трудности из-за малой доступности значений μ'' и α'' . В случае расплавов трудности усугубляются тем, что, помимо отсутствия данных о μ'' и α'' , находить характеристики молекулярных ионов в газовой фазе не удается: в парах над ионными расплавами находятся электронейтральные молекулы солей, образованные катионами и анионами, тогда как для расчета в рамках развитых представлений необходимы данные об «изолированных», не взаимодействующих с окружением молекулярных ионах. Поэтому в расчетах спектральных сдвигов для солевых систем приходится использовать косвенные оценки $v_0^{(0)}$, g_0 и т. д.

Видимо, единственными объектами, для которых сейчас возможен расчет смещения частот в расплавах, являются нитраты одновалентных металлов. Нитрат-ион обладает четырьмя внутренними колебаниями $\nu_1(A_1')$, $\nu_2(A_2'')$, $\nu_3(E')$ и $\nu_4(E')$ в приближении точечной группы D_{3h} , причем ν_1 и ν_2 изолированы по симметрии и могут рассматриваться как независимые ангармонические осцилляторы. Иными словами, формулы (6) — (8) для них соблюдаются строго. Кроме того, для нитрат-иона в

водных системах охарактеризованы ν_0 и α' . Поскольку МЧВ в таких системах слабее, чем в расплавах, не будет большой ошибкой использовать эти значения в качестве параметров невозмущенного нитрат-иона. Наконец, для нитратов имеются результаты систематических исследований температурных зависимостей частот в колебательных спектрах расплавов [12, 13].

В наших вычислениях мы ограничились колебаниями ν_1 нитрат-иона и использовали следующие данные. Частота колебания невозмущенного нитрат-иона была заимствована из работы [14], в которой спектры застеклованных водных растворов нитратов различных металлов характеризуются одним и тем же значением $\nu_0 = 1038 \text{ см}^{-1}$; эта величина была принята за $\nu_0^{(0)}$. Постоянные ангармоничности могли быть вычислены исходя из значений частот составных тонов и обертонов в спектрах расплавленных нитратов. Результаты наших работ [15, 16] показали, что для нитратов охарактеризовать все необходимые бинарные комбинации в спектрах не удастся, так как остается неактивным первый обертоном ν_1 . Поэтому постоянные ангармоничности были рассчитаны с применением функции Морзе. Зная $\nu_0^{(0)}$ и энергию диссоциации связи D_i в анионе [17], можно найти $g_0 = -6,12 \cdot 10^{47} \text{ г}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$ и $j_0 = 1,14 \times 10^{67} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-2}$.

Поскольку колебание ν_1 нитрат-иона бездипольно*, для расчета спектральных сдвигов необходимо располагать лишь значениями α' и α'' . Первое для водного раствора NaNO_3 составляет $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ г}^{-1/2} \cdot \text{см}^2$ [18]. Оценки, проведенные нами, показывают, что α'' может быть принято равным $-0,8 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}$ (см. «Приложение»).

Для нахождения усредненных значений $L_\alpha = \bar{V}^{(\text{МЧВ})} / \alpha$ ($L_\mu = 0$, поскольку μ' и μ'' равны нулю) воспользовались определением

$$\bar{V}^{(\text{МЧВ})} = \sum_{i,j} \frac{N_i}{2V} \int_0^\infty V_{ij}^{(\text{МЧВ})}(R) g_{ij}(R) 4\pi R^2 \alpha R, \quad (9)$$

где индексы i, j нумеруют частицы в системе; N_i — число частиц сорта i в объеме V ; $g_{ij}(R)$ — парная ФРП. Последняя была задана в виде [19]

$$g(R) = \begin{cases} 0 & \text{при } R < a, \\ 1 + \Omega \left(1 - \frac{3R}{4a} + \frac{R^3}{16a^3} \right) & \text{при } a < R < 2a, \\ 1 & \text{при } R > 2a, \end{cases} \quad (10)$$

где $\Omega = \frac{4}{3} \pi N_A a^3$; N_A — число Авогадро; a — расстояние наибольшего сближения катионов и анионов в расплаве.

Значения a вычисляли по формуле $a = (M/2\rho_T N_A)^{1/3}$, предполагая, что катионы и анионы в расплаве образуют простую кубическую укладку; M — молекулярная масса соли; ρ_T — плотность, известная из [20]. Вопросы применения ФРП в задачах спектроскопии расплавов более подробно обсуждены нами ранее [21]. С учетом всего сказанного выше считали, что

$$V^{(\text{МЧВ})} = -\alpha_i \frac{z_j e^2}{2R^4} - \alpha_i \frac{3\alpha_j}{2R^6} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}, \quad (11)$$

где I — потенциалы ионизации катиона и аниона. Последние известны из [22], а поляризуемости — из [23, 24].

Результаты вычисления частот колебаний ν_1 нитрат-иона в расплавах сведены в табл. 1. Они показывают, что расчетные и экспериментально определенные значения частот вполне удовлетворительно согла-

* Мы отвлекаемся здесь от незначительных искажений симметрии нитрат-иона в расплаве, приводящих к активности ν_1 в ИК-спектрах.

суются друг с другом. Это может рассматриваться как убедительное доказательство правильности предпосылок, положенных в основу вывода формул (6) — (8), и выбора потенциалов, входящих в окончательные выражения для расчета. Таким образом, судя по влиянию МЧВ на спектральные сдвиги, в расплавах между катионами и анионами действуют коллективные (универсальные, в терминах работы [1]) силы.

Таблица 1

Расчет смещения частот под действием МЧВ в расплавах (690 К) и кристаллах (300 К)

Соль	$a \cdot 10^{-8}, \text{ \AA}$	$L_{\alpha} \cdot 10^{11}, \text{ r} \times$ $\times \text{см}^{-1} \text{e}^{-2}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	$x \cdot 10^{-3}$	$\nu_{0 \rightarrow 1}, \text{ см}^{-1}$	
					Теория	Эксперимент
Расплав						
LiNO_3	3,235	6,62	26,1	1,71	1059,5	1057,7
NaNO_3	3,381	5,55	21,7	1,88	1054,5	1053,2
KNO_3	3,592	4,35	16,7	2,05	1049,4	1048,7
RbNO_3	3,721	3,78	14,4	2,13	1046,9	1044,6
CsNO_3	3,860	3,26	12,4	2,22	1044,7	1045,6
Кристалл						
LiNO_3	2,990	10,7	43,8	1,08	1078,4	1072,5
NaNO_3	3,234	7,76	30,9	1,53	1064,6	1071,0
$\text{K}(\text{NO}_3^-)$	3,526	5,25	20,5	1,91	1053,5	1048,0

Спектральные сдвиги в ионных кристаллах. Использование ФРП в выражениях (6), (7) позволяет рассчитать спектральные сдвиги и в случае кристаллов, лишь вид ФРП для последних, как известно, будет несколько иным:

$$g(R) = \frac{V}{N} \sum_k \frac{N_k}{4\pi R_k^2} \delta(R - R_k). \quad (12)$$

В формуле (12) k есть номер слоя, удаленного от центральной частицы на расстояние R_k ; N_k — число частиц в k -м слое; δ — дельта-функция. Подставляя (12) в выражение (9) и интегрируя, находим

$$\bar{\nu}^{(\text{МЧВ})} \frac{1}{2} \sum_k V(R_k) N_k. \quad (13)$$

Остается теперь ввести (13) в формулы (6), (7).

Расчет частот для кристаллов мы провели на примерах нитратов лития и натрия (изоструктурные вещества с кальцитной решеткой, пр. гр. $D_{6h}^{2d} - R\bar{3}c$, $Z=2$ [25]), а также твердого раствора нитрата калия в иодиде калия. Поскольку $R_{\text{Cl}^-} < R_{\text{Br}^-} < R_{\text{NO}_3^-} < R_{\text{I}^-}$, мы не рассчитывали частоты для растворов нитратов в бромиде и хлориде. В этих случаях необходимо введение поправок на перестройку окружения нитрат-иона в решетке «хозяина». Несколько замечаний следует сделать по поводу оценки L_{α} в кристаллах кальцитной структуры. Как известно, решетка кальцита представляет собой сплюснутую по оси третьего порядка решетку поваренной соли [26]. Имея в виду приближенный характер наших вычислений, мы сочли возможным ограничиться учетом лишь пяти сфер окружения нитрат-иона в кальцитной структуре (что соответствует трем сферам окружения в структуре хлорида натрия) до расстояния $a\sqrt{3}$, где a — кратчайшее расстояние между центрами ионов в решетке. Соответствующие R_k и N_k приведены в табл. 2. С расстояний, больших $a\sqrt{3}$, кальцитная решетка считалась тождественной простой кубической. Для последней R_k и N_k заимствовали из [27]. Нако-

нец, с расстояния $a\sqrt{27}$ использовали простейшую ФРР вида

$$g(R) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 < R < a, \\ 1 & \text{при } R > a. \end{cases} \quad (14)$$

Результаты расчетов сведены в табл. 1. Оказывается, что предложенный нами метод вполне пригоден для оценки спектральных сдвигов не только при переходах «газ» — расплав, но и при переходах «газ» — кристалл (или твердый раствор) (понятие «газ» взято в кавычки в связи с невозможностью выделить в свободном состоянии молекулярный анион без партнера противоположного знака заряда). Иначе говоря, природа сил, управляющих сдвигом частот в колебательных спектрах, одина во всей цепочке фазовых состояний вещества — от газа к жидкости и, далее, к кристаллу.

Т а б л и ц а 2

Соотношение между структурами хлорида натрия и кальцита в области до $a\sqrt{3}$

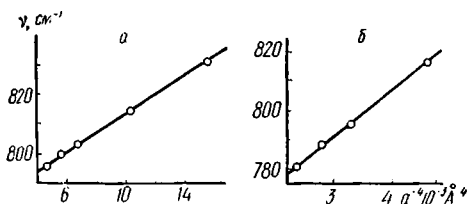
Хлорид натрия			Кальцит			
k	N_k	R_k	k	N_k	R_k	
					NaNO ₃	LiNO ₃
1	6 ⁺	$a \rightarrow 1$		6 ⁺	3,243	2,990
2	12 ⁻	$a\sqrt{2}$		6 ⁻	4,050	3,710
				2 ⁺	4,202	3,801
3	8 ⁺	$a\sqrt{3}$		6 ⁻	5,065	4,692
				6 ⁺	6,014	5,564

Помимо вычисления спектральных сдвигов в ионных расплавах и кристаллах, развитые в работе [8] представления позволяют по-новому подойти к рассмотрению целого ряда нерешенных вопросов колебательной спектроскопии ионных систем. В первую очередь это касается поиска корреляций между спектральными сдвигами и параметрами катионов в солевых средах. Хотя из анализа вышеприведенных формул с очевидностью следует, что линейная зависимость между $\Delta\nu$ и каким-либо одним параметром растворителя скорее должна быть исключением, чем правилом, поиску подобных корреляций уделялось большое внимание не только в спектроскопии расплавленных солей [4—6], но и в исследованиях молекулярных систем [1]. Нам удалось показать, что при идентичности ФРР для ионных систем зависимость $\Delta\nu$ (или частот) бездипольных колебаний от a^{-4} должна быть линейной [8]. Нетрудно убедиться, располагая сказанным выше, что тот же вывод следует и для дипольно-активных колебаний. Все эти заключения, строго говоря, применимы лишь для изолированных по симметрии колебаний сложных ионов. Однако опыт показывает, что линейная зависимость $\Delta\nu$ от a^{-4} свойственна и для других колебаний молекулярных ионов в расплавах (рисунок). Более того, анализ литературных данных [30] позволяет утверждать, что правило, предсказывающее линейную связь между $\Delta\nu$ и a^{-4} , знает лишь одно исключение — для колебания $\nu_2(A''_2)$ иона CO_3^{2-} в расплавах галогенидов щелочных металлов [31].

В рамках развитых представлений удается объяснить и обнаруженную нами [32] корреляцию между «избыточными» частотами колебаний молекулярных ионов в бинарных расплавах* и энтальпиями сме-

* «Избыточные» частоты представляют собой разности между частотами для смесей и величинами, полученными по правилу идеального смешения исходя из частот компонентов расплава. Очевидно, что последние величины представляют собой частоты, которые должны были бы наблюдаться в спектре расплава при аддитивности энергии МЧВ, т. е. при образовании идеального раствора.

шения последних. Как следует из выражений (6), (7), спектральные сдвиги в различных растворителях связаны с различиями потенциальной энергии МЧВ исследуемой частицы и молекул растворителя, причем той ее части, которая обусловлена МЧВ, отличными от кулоновских. Принято считать, что изменения этих же величин определяют приращения энтальпии при смешении солей (вклад в энтальпию от изменения объема при смешении исчезающе мал) [33]**, а потому



Зависимости частот колебаний ν_2 (A_1) иона NO_2^- (а) и ν_3 (F_2) иона AsO_4^{3-} (б) соответственно в расплавах нитритов [28] и хлоридов [29] щелочных металлов от α^{-4} .

зависимость между $\Delta\nu$ и потенциальными энергиями смешения должна рассматриваться как теоретически предсказуемая.

Таким образом, несмотря на эмпирический характер использованного потенциала МЧВ и очевидную нестрогость операции его усреднения на малых расстояниях между частицами [35], предлагаемые представления позволяют вскрыть основные причины спектральных смещений в ионных системах и подчеркнуть решающую роль близкодействующих сил в формировании колебательных спектров расплавленных солей.

ПРИЛОЖЕНИЕ. Оценка величины $d^2\alpha/dQ^2$ для нитрат-иона. Чтобы получить значение α'' , обычно исследуют отношение интенсивностей основного тона и обертона в спектре комбинационного рассеяния ($I_{осн}/I_{об}$), поскольку [36]

$$\frac{I_{об}}{I_{осн}} = \left(\frac{\nu_{возб} - 2\nu_{0 \rightarrow 1}}{\nu_{возб} - \nu_{0 \rightarrow 1}} \right)^4 \left[\left(\frac{x}{2} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \bar{Q} \frac{\alpha''}{\alpha'} \right]^2, \quad (15)$$

где $\nu_{возб}$ — частота возбуждающего излучения.

Нами была предпринята попытка зарегистрировать обертон $2\nu_1$ для концентрированного водного раствора нитрата натрия на приборе ДФС-24 с использованием He—Ne лазера в качестве источника возбуждения спектра. Предварительно было установлено, что в условиях эксперимента возможна регистрация $I_{об}/I_{осн} \approx 0,03$, однако при этом линия, соответствующая обертону, не проявилась. Расчет по формуле (15) показывает, что $\alpha'' > -1,6 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}$. Ориентировочно считали, что $\alpha'' = -0,8 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1} \cdot \text{см}$.

1. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.— Л.: Наука, 1972.—263 с.
2. Bratoz S., Rios J., Guissani A. Infrared study of liquids. 1. The theory of the ir spectra of diatomic molecules in inert solutions.— J. Chem. Phys., 1970, 52, N 1, p. 439—453.
3. Купчиков А. К., Щепкин Д. Н. К теории влияния межмолекулярных взаимодействий на колебательный спектр двухатомной молекулы.— В кн.: Молекулярная спектроскопия, вып. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977, с. 154—164.
4. Janz G. J., James D. W. Raman spectra and ionic interactions in molten nitrates.— J. Chem. Phys., 1961, 35, N 2, p. 739—744.
5. Brooker M. H., Bredig M. A. Significance of both polarizability and polarizing power of cations in nitrate vibrational spectra.— J. Chem. Phys., 1973, 58, N 12, p. 5319—5321.
6. Понятенко Н. А. Изучение структуры расплавов нитратных солей и их бинарных смесей при помощи спектров комбинационного рассеяния света: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Днепропетровск, 1969.—17 с.
7. Смирнов М. В., Юринов Ю. В. Колебательные спектры расплавленных солей, содержащих прочные многоатомные ионы.— Свердловск, 1973.—9 с.—Рукопись деп. в ВИНТИ 19 марта 1973 г., № 5658-73 Деп.
8. Кириллов С. А., Городынский А. В. Спектроскопия межчастичных взаимодействий и реакционная способность частиц в расплавленных солях.— ДАН СССР, 1981, 261, № 6, с. 1371—1374.

** По этому поводу, впрочем, существует и иное мнение [34].

9. *Buchgeim W.* Beeinflussung des Ramaneffektes von Flüssigkeiten durch zwischenmolekulare Wirkungen.— *Physik. Z.*, 1935, 36, N 6, S. 694—711.
10. *Сечкарев А. В.* О возможной причине смещения и уширения линий в колебательных спектрах полярных органических соединений без водородной связи.— *Оптика и спектроскопия*, 1965, 19, № 5, с. 721—730.
11. *Гаджиев А. З.* Влияние ионного поля на параметры ИК полос поглощения дипольных растворителей.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1973, 18, № 3, с. 437—444.
12. *Делимарский Ю. К., Кириллов С. А.* Температурно-фазовая зависимость спектров и структуры нитратов лития, натрия, калия и серебра.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1974, 10, № 2, с. 201—206.
13. *Kirillov S. A., Horlbeck W.* Die Umorientierung der Nitrationen in festen und flüssigen Nitraten einwertiger Metalle.— *Z. phys. Chem.*, 1979, 260, N 5, S. 931—937.
14. *Ritzhaupt G., Dewlin J. P.* Infrared spectra of $Tl^+NO_3^-$ ion pairs variably hydrated or ammoniated in an argon matrix.— *J. Chem. Phys.*, 1977, 81, N 1, p. 67—71.
15. *Гаджиев А. З., Гафуров М. М., Кириллов С. А.* Ангармоничность колебаний нитрат-иона в кристаллах и расплавах нитратов натрия, рубидия и цезия.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1980, 33, № 6, с. 1085—1089.
16. *Гафуров М. М., Гаджиев А. З., Кириллов С. А.* Влияние температуры и фазового состояния на ангармоничность колебаний нитрат-иона в кристаллических и расплавленных нитратах.— Там же, 1982, 36, № 6, с. 968—971.
17. *Stals J.* Empirical correlations of molecular constants for carbon—carbon, carbon—nitrogen, carbon—oxygen, nitrogen—nitrogen, nitrogen—oxygen and oxygen—oxygen bonds.— *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1970, 20, N 1, p. 1—22.
18. *Chantry G. W., Plane R. A.* Raman intensities of the A_1 lines of oxyanions.— *J. Chem. Phys.*, 1960, 32, N 2, p. 319—321.
19. *Harmon J. F., Muller V. H.* Nuclear spin relaxation by translational diffusion in liquid ethane.— *Phys. Rev.*, 1969, 182, N 2, p. 400—410.
20. *Справочник по расплавленным солям.* Электропроводность, плотность и вязкость индивидуальных расплавленных солей / Пер. с англ. под ред. А. Г. Морачевского.— Л.: Химия, 1971.— Т. 1. 168 с.
21. *Сарка К., Кириллов С. А.* Уширение линий в колебательных спектрах жидкостей, обусловленное ион-дипольными взаимодействиями.— *Укр. физ. журн.*, 1981, 26, № 7, с. 1118—1125.
22. *Энергии разрыва химических связей.* Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В. И. Кондратьева.— М.: Наука, 1974.— 351 с.
23. *Braunstein J.* Statistical thermodynamics of molten salts.— In: *Ionic interactions* / Ed. by S. Petrucci.— New York; London: Academic Press, 1971, v. 1, p. 179—260.
24. *Вукс М. Ф., Елфимов В. И.* Определение анизотропии поляризуемости ионов CO_3^{2-} и NO_3^- из двойного лучепреломления кристаллов.— *Оптика и спектроскопия*, 1969, 27, № 6, с. 1011—1013.
25. *Ормонт Б. Ф.* Структуры неорганических веществ.— М.; Л.: ГИТТЛ, 1950.— 968 с.
26. *Newns D. M., Staveley L. A. K.* The significance of entropies of transitions in salts, with special reference to nitrates.— *Chem. Rev.*, 1966, 66, N 3, p. 267—278.
27. *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1969.— 647 с.
28. *Присяжный В. Д., Кириллов С. А., Снежков В. И.* Спектры комбинационного рассеяния расплавленных нитратов щелочных и щелочноземельных металлов.— *Журн. прикл. спектроскопии*, 1976, 25, № 6, с. 1058—1061.
29. *Юринов Ю. В.* Инфракрасные спектры кислородсодержащих анионов в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Свердловск, 1973.— 20 с.
30. *Волков С. В., Яцимирский К. Б.* Спектроскопия расплавленных солей.— Киев: Наук. думка, 1977.— 223 с.
31. *Юринов Ю. В., Смирнов М. В.* ИК-спектры карбонат-ионов в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов.— Свердловск, 1973.— 8 с.— Рукопись деп. в ВИНИТИ 6 апреля 1973 г., № 5714-73 Деп.
32. *Присяжный В. Д., Баранов С. П., Кириллов С. А.* Частоты линий спектра комбинационного рассеяния аниона в бинарных расплавах нитратов одновалентных металлов.— *Укр. хим. журн.*, 1979, 45, № 5, с. 387—392.
33. *Lumsden J.* Thermodynamics of molten salt mixtures.— London; New York: Academic Press, 1966.— 351 p.
34. *Ферланд Т.* Термодинамические свойства расплавленных солевых систем.— В кн.: *Строение расплавленных солей* / Пер. с англ. под ред. Е. А. Укше. М.: Мир, 1966, с. 185—300.
35. *Шахпаронов М. И.* Введение в современную теорию растворов.— М.: Высш. школа, 1976.— 296 с.
36. *Бобович Я. С.* Спектры комбинационного рассеяния второго порядка в некоторых жидкостях.— *Оптика и спектроскопия*, 1961, 11, № 3, с. 342—348.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 05.07.83