Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Действительный член АН УССР В. И. ДАНИЛОВ
и С. Я. КРАСНИЦКИЙ

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ KNO_3 И $NaNO_3$

Можно указать ряд нерешенных задач молекулярной физики, которые могут быть решены рентгенографически с применением метода интегрального анализа. В качестве примера можно привести вопрос о «молекулярном состоянии» жидких фаз многих веществ, кристаллизующихся не в молекулярных решетках (1). Нельзя также считать решенным вопрос о физической природе расплавленных солей. Целесообразность применения здесь количественных методов рентгеноструктурного анализа очевидна.

В данной работе были исследованы структуры расплавленных солей KNO_3 и $NaNO_3$ при помощи метода интегрального анализа кривых интенсивности.

Применяя анализ Фурье, из экспериментальных кривых интенсивности можно получить кривую радиального распределения электронной плоскости, которая, по Уоррену, дается следующим уравнением (2):

$$\sum K_m 4\pi R^2 \rho(R) = \sum K_m 4\pi R^2 \rho_0 + \frac{2R}{\pi}\int_0^\infty \mathrm{Si}(S) \sin SR\, dS.$$

По кривой радиального распределения электронной плотности можно с учетом эффективного числа электронов в атоме определить как взаимное расположение и расстояния между атомами, так и число их, а в некоторых случаях можно говорить о наличии отдельных молекул как структурных единиц жидкости.

Рентгенограммы с жидких солей KNO_3 и $NaNO_3$ были получены в Ag_{K_α}- и Mo_{K_α}-излучениях, монохроматизированных отражением от кристалла каменной соли. Время экспозиции было порядка 40—45 часов.

Метод изготовления образца расплавленной соли, пригодного для длительной экспозиции, заключался в следующем. Из платиновой проволоки изготовлялась продолговатая петля длиною в 10—15 мм и шириною в 1—1,2 мм. Эта петля укреплялась на специальном фарфоровом держателе, который устанавливался в центре камеры. Платиновая нить служила печью для плавления соли и одновременно являлась держателем образца. При прохождении тока по платиновой петле соль плавилась и, благодаря поверхностному натяжению, легко удерживалась на петле в форме полуцилиндрика.

На рис. 1 приведены кривые радиального распределения электронной плотности для жидких KNO_3 и $NaNO_3$. Даже при поверхностном сравнении этих кривых видна их тождественность при малых R (до 2 Å). Эта тождественность выражается в том, что на обеих кривых в этом интервале наблюдается по одному изолированному максимуму. Оба максимума отвечают примерно одному и тому же расстоянию

(1,3 Å), и площади под максимумами также близки (для $NaNO_3$ 240 и для KNO_3 225). Так как при значениях, бо́льших 2 Å, ход кривых не обнаруживает сходства, то целесообразно рассмотрение каждой кривой вести отдельно.

Для обсуждения кривых полезно напомнить некоторые данные о структуре кристаллов KNO_3 ([3]) и $NaNO_3$ ([4]). На рис. 2 приведена элементарная ячейка кальцита, а на рис. 3 — пространственная конфигурация атомов в кальците. Соль $NaNO_3$ имеет решетку типа кальцита во всем интервале температур от комнатной до точки плавления. Кристаллы KNO_3 имеют решетку типа кальцита в температурном интервале от $+127°$ до точки плавления. Для случая KNO_3 и $NaNO_3$ атомы кальция на рис. 2 и 3 должны быть замещены, соответственно, атомами K и Na, а атомы углерода — атомами азота. Углы ромбоэдра в решетке кальцита для кристаллов KNO_3 и $NaNO_3$ не совпадают.

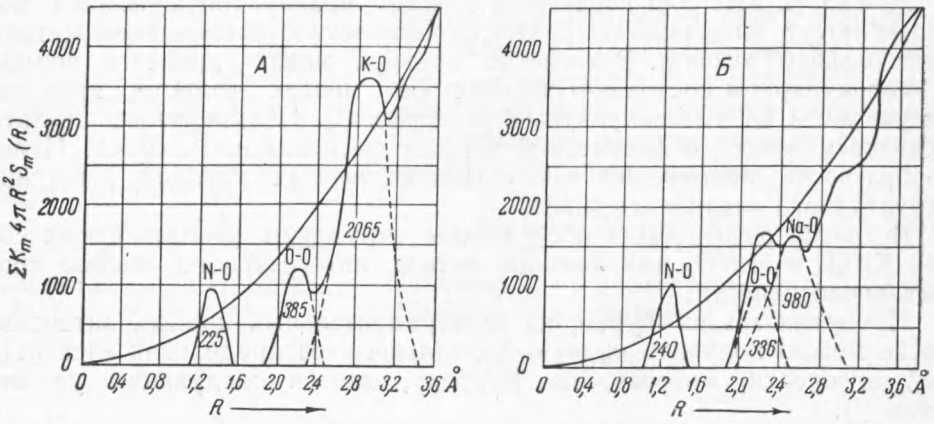


Рис. 1. Кривые радиального распределения электронной плотности жидкой соли. *А* — KNO_3; *Б* — $NaNO_3$

Из рис. 3 видно, что между плоскостями, усеянными только металлическими атомами, расположены на равных расстояниях от них плоскости с радикалами CO_3 или NO_3. Атом углерода или азота находится на середине расстояния между центрами тяжести треугольников, в вершинах которых расположены металлические атомы. Ближайшими соседями атома азота являются атомы кислорода, и на расстоянии 1,27 Å от каждого атома азота находятся 3 атома кислорода. Расстояние между центрами атомов кислорода равно 2,20 Å. Каждый металлический атом имеет 6 ближайших соседей — атомов кислорода. В кристаллах $NaNO_3$ они расположены вокруг Na на расстоянии, равном 2,46 Å, в KNO_3 — на расстоянии 2,95 Å от атома K.

На кривой распределения жидкой соли KNO_3 (рис. 1 *А*) отчетливо выражены еще два максимума: при $R = 2{,}2$ Å и при $R = 2{,}9$ Å. Расстояние 2,2 Å (на котором расположен второй максимум) соответствует в кристаллах расстоянию между атомами кислорода в радикале NO_3. Оценка величины площади под этим максимумом дает 385 единиц, что отвечает приблизительно 2 (2,5) атомам кислорода, находящимся на расстоянии 2,2 Å от третьего. Таким образом, положение второго максимума и площадь под ним также свидетельствуют о наличии радикала NO_3 как структурной единицы в жидкой соли.

Наконец, третий резко выраженный максимум при $R = 2{,}9$ Å связан с расстоянием между калием и ближайшими к нему атомами кислорода. Это следует и из соответствия положения максимума междуатомному расстоянию калий — кислород в решетке соли (2,95 Å),

и из оценки площади под ним. Действительно, экспериментально найденная площадь 2065 единиц дает число соседей 6,5, что можно принять за 6 атомов кислорода, находящихся на равном расстоянии от атома калия.

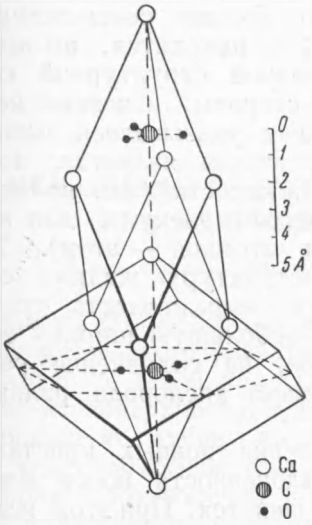


Рис. 2

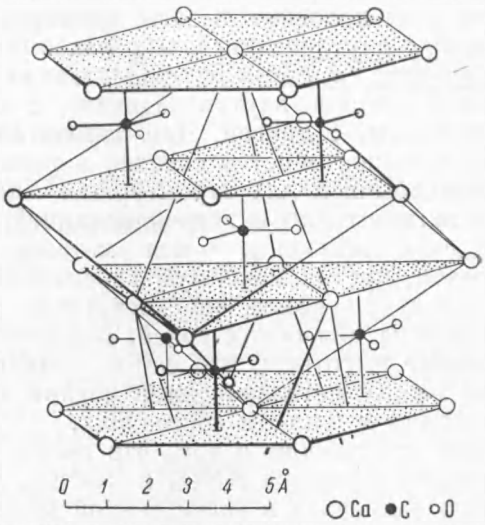


Рис. 3

На кривой радиального распределения электронной плотности для жидкого $NaNO_3$, приведенной на рис. 1 *Б*, также обнаруживаются три резко выраженных максимума. Первый максимум и по положению и по величине площади нужно отнести к расстоянию N — O. Второй максимум находится на том же расстоянии, что и второй максимум на кривой распределения KNO_3. Вычисление площади под вторым максимумом затруднительно, так как он накладывается на третий максимум. Анализ этих двух максимумов произведем следующим образом. Положение третьего максимума при $R = 2{,}5$ Å позволяет отнести его к расстоянию Na — O. Если справа ограничить оба эти максимума, как это сделано пунктирной кривой на рис. 1 *Б*, и подсчитать под ними площадь, то общая площадь будет равна 1300 единиц. Если считать, как это имеет место для KNO_3, что второй максимум отвечает расстоянию O — O, а третий Na — O и вычислить общую площадь, то она окажется равной 1400. Сравнение вычисленного значения с найденным из кривой дает основание считать, что второй максимум действительно обусловлен атомами кислорода радикала. Площадь под этим максимумом (равная 336) на рис. 1 *Б* ограничена пунктирной кривой. Максимум Na — O может быть получен вычитанием второго максимума из кривой распределения.

Сравнивая данные, полученные для жидких KNO_3 и $NaNO_3$, замечаем, что обе кривые распределения говорят о наличии в обеих расплавленных солях радикалов NO_3 как структурных единиц этих жидкостей.

Ширина максимума кривой распределения на половине его высоты может быть принята за меру отклонения от данного атома его ближайших соседей вследствие теплового движения. По первым двум максимумам на кривой для жидкой соли KNO_3 и на кривой для $NaNO_3$ можно оценить рассеяние атомов относительно друг друга в радикале. Рассеяние это оказывается примерно одинаковым для обеих солей. Если теперь обратиться к третьим максимумам, отвечающим расстоянию между металлическими атомами и атомами кислорода

радикала, то следует отметить, что ширина этих максимумов на половине высоты оказывается практически одинаковой у обеих солей, несмотря на весьма различные их высоты. Это обстоятельство позволяет говорить о примерно одинаковом рассеянии металлических ионов относительно радикалов в солях KNO_3 и $NaNO_3$. Ширина этих максимумов на половине высоты примерно вдвое больше соответствующей ширины внутрирадикальных максимумов. Это находится, по всей вероятности, в связи с существенно различной структурной связью между атомами внутри радикала, с одной стороны, и ионами металла и радикала, с другой. Для первой связи, как указывалось выше, характерно постоянство соседей в радикале; вторая является, повидимому, обычной для структурных единиц жидкости (для молекулярной жидкости структурной единицей является молекула, для металлической жидкости — ион металла, для атомной — атом). Таким образом, третий максимум характеризует «структуру» жидких солей.

Следует указать на достаточно резкую выраженность третьего максимума для обеих солей, относительно небольшую ширину его на половине высоты и, что самое существенное, на сохранение расстояний между металлическими ионами и атомами кислорода радикалов в твердом и жидком состояниях.

Все это говорит о том, что после плавления ионных кристаллов, каковыми являются KNO_3 и $NaNO_3$, упорядоченность ионов относительно радикалов в значительной мере сохраняется. При этом нельзя, конечно, говорить о сохранении кристаллической решетки, в частности о сохранении плоскостей, усеянных металлами и радикалами, о чем говорит различная ширина трех максимумов. Преимущественность же конфигураций ион — радикал, имеющих место в кристаллах, существует и в жидких солях, что наглядно демонстрируется наличием третьего максимума на кривых распределения.

Анализ кривых распределения электронной плоскости для солей KNO_3 и $NaNO_3$ приводит к следующим выводам:

1. В расплавленных солях KNO_3 и $NaNO_3$ структурными единицами следует считать металлические ионы и радикалы NO_3.

2. Структура радикала NO_3 в жидкой соли сохраняется такой же, как и в кристаллах, при этом радикал можно рассматривать как состоящий из перманентно связанных между собой атомов азота и кислорода.

3. В жидких солях KNO_3 и $NaNO_3$ наблюдается упорядоченность в расположении структурных единиц — ионов и радикалов. При этом преимущественными расстояниями между ионами оказываются те же, что и в твердом состоянии.

Институт металловедения и физики металлов
Центрального научно-исследовательского института
черной металлургии и
Криворожский горнорудный институт

Поступило
25 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Данилов, А. Ф. Скрышевский, Сборн. научн. работ лаборат. металлофизики АН УССР, № 3, 63 (1952). [2] B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, J. Am. Ceram. Soc., **19**, 202 (1936). [3] Structurber., **1**, 292 (1913—1928). [4] Structurber., **2**, 381 (1928—1932).