

---

## Температурные изменения частот СКР в стеклообразующей солевой системе $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

*В.И. Снежков<sup>1</sup>, И.Н. Мощенко<sup>2</sup>, Е.Б. Русакова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>*Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup>*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

**Аннотация:** Показаны параметры, указывающие на появление стеклообразующей расплавленной смеси в расплавах солевой системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$  при мольном соотношении компонентов 3:2. Обнаружена нелинейность изменения частот и ширины линий в спектрах комбинационного рассеяния аниона  $\text{NO}_3^-$ , что указывает на структурное превращение в расплавленной смеси, коррелирующее с изменением вязкости смеси.

**Ключевые слова:** расплавы, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, спектры комбинационного рассеяния, бинарные солевые системы.

Широкое применение в современной промышленности и технике расплавленных солевых смесей стимулирует изучение их физико – химических свойств и структуры различными методами. Привлекают внимание нитриты, нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, которые имеют низкие температуры плавления, высокую электропроводность и доступность. Расплавы этих солей можно отнести к наиболее простому классу жидкостей, которые состоят из электрически заряженных частиц, взаимодействующих по известным электрическим законам [1]. Подбирая состав и способ обработки, можно придавать неорганическим стеклам различные свойства (оптические или механические, а также термические и химические и другие), что позволяет использовать их в различных отраслях техники, в строительстве, в промышленности, в декоративном искусстве. Солевые смеси нитратов кальция и калия при переохлаждении могут образовывать нитратные стекла. Стеклование наблюдается в смесях с большим содержанием двухвалентного нитрата при резком возрастании вязкости [2].

В расплавленной солевой смеси с понижением температуры нитрат-ионы уменьшают кинетическую энергию нитратов, что способствует

образованию в их смесях устойчивых и значительных по размеру ионных группировок. В свою очередь, снижение подвижности увеличенных образований ионов препятствует переходу структурных элементов расплава в предкристаллическое состояние. Наблюдается отклонение изотерм вязкости от аддитивности из-за взаимодействия составляющих расплава (рис.1). Появление стекол можно объяснить замедлением процессов перегруппировки ионов для образования кристаллов [3].

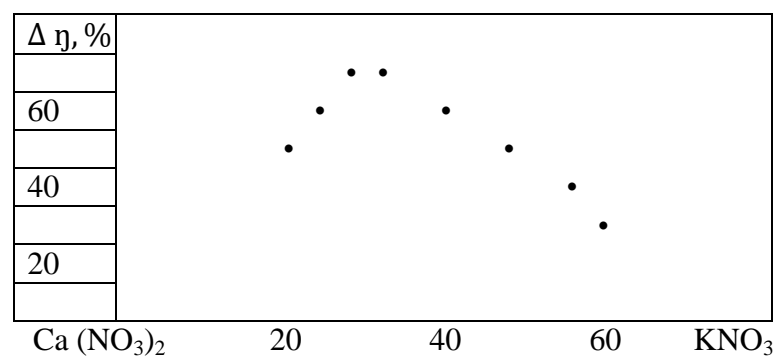


Рис.1. Отклонение изотерм вязкости от аддитивности в расплавах солевой системы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{KNO}_3$

Исследования как электропроводности и поверхностного натяжения, так и меньших величин избыточного молярного объема, указывают на менее сложное строение расплавов с участием нитрата кальция [3]. Применение колебательной спектроскопии позволяет изучить связь катионного окружения молекулярного иона с его точечной группой симметрии и найти корреляции между спектроскопическими характеристиками соли и ее физическими и химическими свойствами. Появляется возможность получить информацию о взаимодействии между частицами как отдельной соли, так и смеси, что позволяет сравнить модельные представления и реальную структуру компонентов [4]. Измерения и анализ спектров комбинационного рассеяния ряда бинарных расплавов одновалентных нитратов показали, что природа колебательного спектра солевой смеси, в основном, определяется

характером межионного потенциала в первой координации оптически активной частицы, а влияние последующих координационных сфер уже не столь выражено [5]. Низкая температура плавления и стабильное состояние в широком интервале температур позволяют проследить за изменениями спектров нитрат-иона, который представляет собой плоскую четырехмассовую звезду.

В спектрах комбинационного рассеяния нитрат-иона проявляются четыре колебания: полносимметричное валентное, неплоское деформационное, несимметричное валентное и плоское деформационное колебание [6]. Расстояние N – O составляет 0,121 нм. При изменении температуры расплава симметрия окружающих нитрат-ион полей изменяет его точечную группу симметрии по схеме:  $D_{3h} - C_{3v} - C_{2v} - C_s$  [7]. Как установлено нами, снижение температуры солевого расплава  $KNO_3 - Ca(NO_3)_2$  (мольное соотношение компонентов 3:2) сопровождается нарушением линейного изменения значений частот спектров комбинационного рассеяния (СКР) нитрат – иона. Наблюдается излом на температурной зависимости частот, ширин линий спектров КР и показателя преломления (рис.2).

Присутствие в расплаве двух различных частиц, отличающихся величиной заряда, изменяет характер катион-анионных взаимодействий, так как при этом нарушается симметрия кулоновского поля в первой координационной сфере аниона  $NO_3^-$ . Предпочтительное взаимодействие двухвалентного катиона с анионным окружением одновременно означает ослабление связи  $K^+ \dots NO_3^-$ , что можно рассматривать как одностороннее искажение нитрат-иона в поле двух разных катионов, т.е. снижение симметрии аниона. Добавка нитрата двухвалентного катиона увеличивает расщепление полосы  $\nu_3$ , что можно приписать поляризующему воздействию иона  $Ca^{2+}$  на нитрат-ион [8].

Температурные измерения спектральных характеристик аниона  $NO_3^-$  в расплавах солевой системы  $Ca(NO_3)_2 - KNO_3$  указывают на способность некоторых составов образовывать стекла. Так, снижение температуры солевого расплава, с мольным отношением компонентов 3:2, сопровождается нарушением плавного изменения частот спектра КР нитрат-иона. Положение излома на зависимостях частот линий КР соответствует границе переохлажденного состояния.

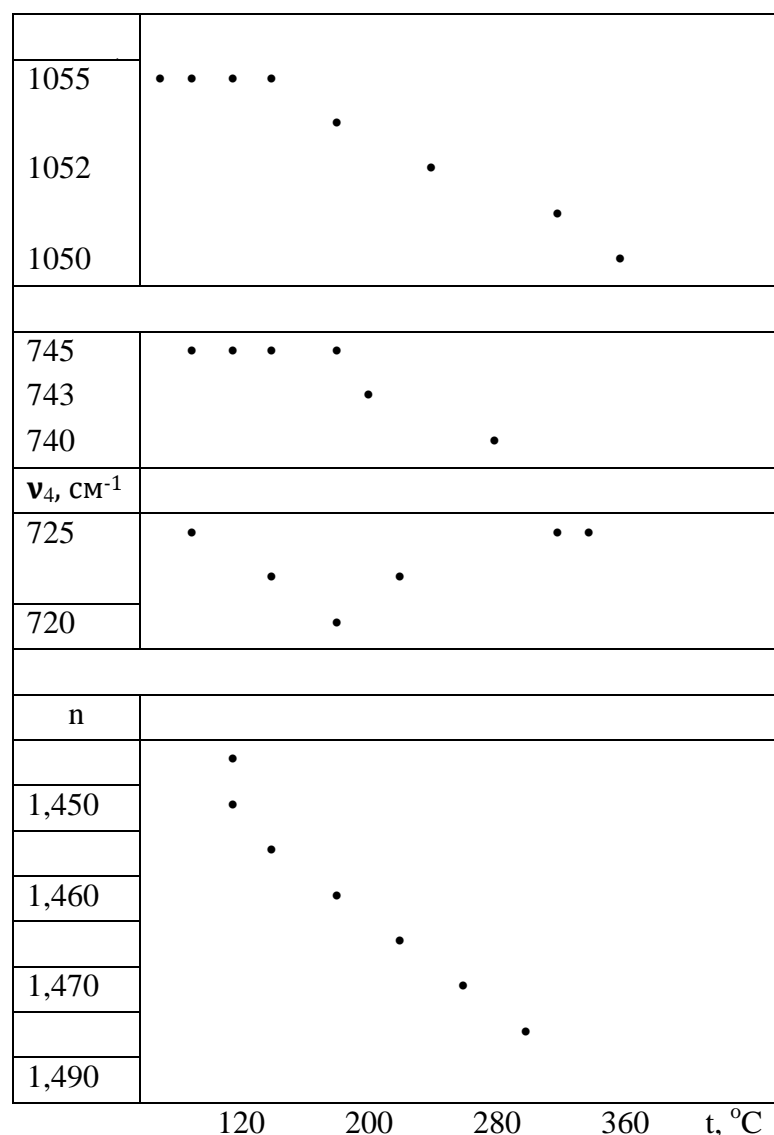


Рис.2. Температурная зависимость частот  $\nu$  СКР и показателя преломления  $n$  в системе  $Ca(NO_3)_2 - KNO_3$

При этом расчет параметров броуновского поворотного движения показывает, что энергия активации переориентации нитрат-иона в переохлажденном состоянии ниже, чем в расплавленном.

Переход расплава в переохлажденное состояние осуществляется без выделения тепла, происходит резкое возрастание вязкости от 10 па (при температуре ликвидуса) до  $10^{13}$  па (в стекле). Это приводит к вымораживанию трансляционных степеней свободы [9]. Энергия, соответствующая поступательным степеням свободы, перераспределяется между вращательными степенями, увеличивая вероятность перехода частицы в новое состояние, т.е. происходит понижение барьера переориентации. Характер спектра КР в этой области указывает, что ион  $\text{Ca}^{2+}$  меняет положение относительно нитрат-иона: частоты  $\nu_1$  становятся независимыми от температуры, как в кристаллическом  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , уменьшается расщепление  $\nu_3$ , появляется частота  $\nu_2$ .

Данные по частотным и другим характеристикам спектров комбинационного рассеяния позволяют установить те структурные изменения, которые происходят в нитратном расплаве при его переохлаждении [10]. Асимметрия силового поля катионного окружения, снижение симметрии нитрат-иона способствует образованию неупорядоченного солевого расплава, препятствует его кристаллизации и стабилизирует переохлажденное состояние.

### Литература

1. Janz G.I., James D.W. Structure and Physical Properties of Fused Nitrates Alkali Metals. J. chem. Phys., 1961. — V.35, N 3 – P. 739.
2. Проценко П.И., Поповская Н.П., Смотрakov В.Г. Внутреннее трение расплавов систем  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3 - \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ // Укр. хим. ж., 1971. – т. 37, № 5. – С.758 – 760.

3. Кириллов С.А., Делимарский Ю.К., Межионные взаимодействия в расплавленных солевых смесях с общим анионом. Теор. и эксп. химия, 1975. т.11, № 1. С. 124 – 128.
4. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния: Монография. – М.: ИЛ. 1952. 463 с.
5. Присяжный В.Д., Баранов С.П. Частоты линий спектра комбинационного рассеяния аниона в бинарных расплавах нитратов одновалентных металлов. Укр. хим. ж., 1979. т. 45, № 5. С.387 – 391.
6. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. :Мир.1966.— 411 с.
7. Снежков В.И., Кривошеев Н.В., Мощенко И.Н., Солдатов Л.А. Симметрия анионов в расплавленных солях и спектры комбинационного рассеяния. Инженерный вестник Дона. 2013. № 2. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013](http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013).
8. Снежков В.И., Мощенко И.Н., Можаяев А.М. Спектры комбинационного рассеяния для трех фазовых модификаций перхлората натрия. Инженерный вестник Дона. 2013, № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2080](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2080).
9. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура: Монография. – М.:ИЛ. 1969. 420 с.
10. Rao C.N., Prakash B., Natarajan M. Crystal structure transformations in inorganic nitrites, nitrates and carbonates // U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref., 1975. Report Number: NBS NSRDS 53. 66 p. doi:10.6028/NBS.NSRDS.53.

### References

1. Janz G.I., James D.W. Structure and Physical Properties of Fused Nitrates Alkali Metals. J. chem. Phys., 1961. V.35, N 3. P. 739.
  2. Procenko P.I., Popovskaya N.P., Smotrakov V.G. Ukrainskij himicheskiy zhurnal, 1971. t. 37, № 5. pp.758 – 760.
-



3. Kirillov S.A., Delimarskiy Ju.K., Teoreticheskaya i eksperimental'naya himiya, 1975. t.11, № 1. pp. 124 – 128.
4. Kol'raush K. Spektry kombinacionnogo rassejaniya: Monografiya. [Raman spectra] M.: IL. 1952. 463 p.
5. Prisjazhnyj V.D., Baranov S.P. Ukrainskij himicheskij zhurnal, 1979. t. 45, № 5. pp.387 – 391.
6. Nakamoto K. Infirakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. M.:Mir.1966. 411 p
7. Snezhkov V.I., Krivosheev N.V., Moshhenko I.N., Soldatov L.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1711).
8. Snezhkov V.I., Moshhenko I.N., Mozhaev A.M. Inzhenernyj vestnik Dona, 2013, № 4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2080](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2080).
9. Ubbelohde A. Plavlenie i kristallicheskaya strukura: Monografiya [Melting and Cristal Structure]. M.:Mir.1969. 420 p.
10. Rao C.N., Prakash B., Natarajan M. U.S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Ref., 1975. Report Number: NBS NSRDS 53. 66 p. doi:10.6028/NBS.NSRDS.53.