

四水硝酸钙熔盐的结构研究

房 艳,房春晖,林联君,秦绪峰
(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘 要:用 $\theta\sim\theta$ 液体衍射仪精确测量了 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 熔体的 X 射线衍射数据,通过数据处理给出了熔盐的结构函数和实验径向分布函数曲线,并由 $r=0.618\lambda/\sin\theta$ 对结构函数曲线进行了定性描述;通过理论模型计算获得了熔体配位结构参数。研究结果表明,熔体中至少存在一种带单氧桥键或双氧桥键的双核配合物;并用计算给出的局域结构模型,讨论了熔体结构对晶体生长过程的影响。
关键词:水溶液结构; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$;离子簇;双核配合物;熔盐;X-射线衍射
中图分类号:0645.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-858X(2007)01-0039-05

迄今为止已有大量浓电解质溶液结构的 X-射线衍射研究^[1-2]。然而对指定温度下超过其平衡溶解度的过饱和溶液或指定组成下低于平衡熔点的过冷溶液,由于实验和计算的困难,其结构研究非常少^[3]。近期人们对介于饱和溶液和无水熔盐之间的过饱和溶液或过冷溶液结构的研究日益增加。由于硝酸钙水系特殊相互作用的存在,非常适合作为典型的过饱和溶液和过冷水合熔盐进行结构研究。令人惊奇的是,过饱和硝酸钙样品,被密封在光滑内壁的玻璃容器中,在 263~3 910 K 的温度范围内经受 20 年普通实验室条件的变迁,也没有晶体析出^[4]。对此类具有特殊性质的过饱和溶液或熔体结构的研究,不仅能从分子、离子水平上认识相变及其规律;而且有助于了解熔化过程和晶体生长机制。

1 实 验

1.1 样品溶液的制备和分析

用分析纯的四水硝酸钙晶体,密封并直接在烘箱中加热到 80℃ 熔融,快速冷却后得到高

粘性透明液体。用配合滴定法分析 Ca^{2+} ,溶液组成为 7.42 mol/L。用密度瓶法测定 20℃ 溶液密度为 1 769.6 kg/m³。化学计量体积为 0.224 mm³。 $n(\text{H}_2\text{O})/n[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 为 4.1。线性吸收系数为 7.22 cm⁻¹。此过冷或过饱和溶液在 -10~35℃ 是非常稳定的。20℃ 过饱和度[(百分浓度-平衡溶解度)/平衡溶解度×100]为 23.9%。在没有晶种情况下密封静置数年而不会有晶体析出。

1.2 X-射线衍射测量

用乌克兰科学院金属研究所生产的 ДРАЖМ $\theta\sim\theta$ 型 X-射线衍射仪,在 20℃ 进行样品溶液的衍射实验。用激光液面定位系统,调节液体自由表面与测角仪轴完全重合。X-射线管波长为 0.071 07 nm MoK α ,施加电压为 40 kV,电流为 30 mA。置石墨单色器于衍射侧,单色器散射角 2α 为 12.27°。用波高分析仪进一步单色化。为了减少测量时间,有效防止散射液体蒸发引起较大的浓度变化,实验分两次进行扫描。第 1 次扫描记录 2 θ 2~20° 范围内步长角为 2 θ 0.2°,2 θ 20~110° 范围步长角为 2 θ 1° 的

衍射数据;第 2 次扫描记录步长角为 $2\theta\ 0.2^\circ$ 范围 $2\theta\ 2\sim 24^\circ$,步长角为 $2\theta\ 1^\circ$ 范围为 $2\theta\ 20\sim 110^\circ$ 的衍射数据。用阿贝折光仪分别检查散射前后的溶液折光率,用宋彭生等^[5]建议的溶液折光率与百分浓度对数关系式计算的浓度增量 ΔW 为 0.51% ,在衍射数据定量处理中可忽略不计。计数统计误差高角在 5% 以内,低角在 1% 内。同一样品溶液的两套衍射数据,剔去强度比大于 1.0 ± 0.03 随机误差较大的计数,并取算术平均值,换算成以每秒计数点为单位的强度。

2 数据处理

首先进行观察强度的背景扣除,然后进行吸收校正、极化校正、不相干散射和多重散射校正。用大散射向量 ($s>135\text{ nm}^{-1}$) 实验和计算相干散射强度渐近线比较,把校正强度标度到电子单位。Krogh-Moe 法和 Norman 积分法核对标度因子用选择一个常数加到极化校正后的相对强度,并使高角法和积分法计算的标度因子相对偏差在 1% 以内。用极化校正的观察强度 $I_{\text{pol}}(s)$ 减去溶液中所有原子的独立散射因子,计算溶液结构函数 $i(s)$:

$$i(s)=KI_{\text{pol}}(s)-\{\sum x_i[f_i^2(s)+(\Delta f'')^2]+\text{del}(s)\cdot\sum x_i f_i^{\text{incoh}}(s)\}$$
 (1)

式中, K 是标度常数, s 是散射向量,其公式为 $s=4\pi\sin\theta/\lambda$; $f_i(s)$ 是对异常散射实部校正的原子 i 的散射因子, $\Delta f''$ 是对异常散射虚部校正项, x_i 是含有一个钙原子的计量体积 V 内第 i 种原子的数目, $\text{del}(s)$ 是到达计数器的不相干散射分数, $f_i^{\text{incoh}}(s)$ 是原子 i 的不相干散射,其公式为: $f_i^{\text{incoh}}(s)=R(Z-\sum\sum|f_{jk}|^2)$ 。 R 是 Breit-Dirac 系数, $R=[1+0.034\ 489(\sin\theta/\lambda)^2]^{-2}$ 。计算中, $f_i(s)$ 和 $\Delta f''$ 值没有进一步计算,而引用文献^[6]数据,并进行内插。 $Z-\sum\sum|f_{jk}|^2$ 取自于文献^[7-8]

用 Fourier 变换,将 s 加权结构函数变换为径向分布函(RDF) $D(r)$

$$D(r)=4\pi r^2\rho_0+(2r/\pi)\int_0^{\max}s\cdot i(s)\cdot M$$

$$(s)\cdot\sin(sr)ds$$
 (2)

ρ_0 表示样品平均电子密度,其公式为 $\rho_0=[\sum x_i f_i^2(0)]/V$,用形式为 $[\sum x_i f_i^2(0)/\sum x_i f_i^2(s)]\cdot\exp(-ks)$ 的修饰函数 $M(s)$ 计算 RDF。常数 k 为 $0.000\ 01\text{ nm}^2$ 的阻尼因子。结合计算峰形,再次进行 Fourier 变换,除去乱真峰,用下式计算理论结构函数。

$$i_{\text{calcd}}(s)=\sum\sum x_i n_{ij}[f_i(s)\cdot f_j(s)\cdot\sin(sr_{ij})/(sr_{ij})\cdot\exp(-b_{ij}s^2)]$$
 (3)

上式与以原子对 ij 的核间距 r_{ij} ,温度因子 b_{ij} 和相互作用数目 n_{ij} 为表征的短程相互作用有关。用 Johansson 程序包 KURVLR 进行衍射数据的处理。

3 结果和讨论

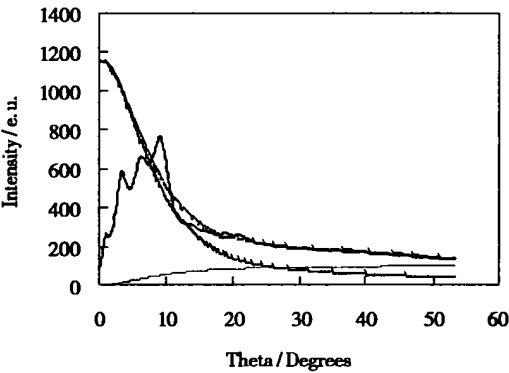


图 1 过饱和硝酸钙熔体的衍射强度曲线
Fig.1 Diffraction intensity curve of supersaturated calcium nitrate molten salt

3.1 实验衍射强度曲线

图 1 演示经过吸收和极化校正的衍射强度、计算的原子不相干散射 $\text{del}(s)\cdot\sum x_i f_i^{\text{incoh}}(s)$ 、相干散射以及它们之和。图 1 表明,衍射曲线略低于原子独立散射曲线,标度常数要比 1 大。由高角法和积分法相结合确定标度常数,从衍射曲线上可以清晰地观察到 5 个液体衍射峰,用经验公式 $r=0.618\lambda/\sin\theta$ 可粗略估算液体中原子对距离。位于 $\theta\ 3^\circ$ 的敏锐峰,对应原子间距为 0.84 nm 很难解释出具体的原子

对;位于 $\theta\ 6^\circ$ 的敏锐峰,对应原子间距为 0.42 nm,恰好是钙离子与第 2 配位层水分子中氧原子的距离;位于 $\theta\ 9^\circ$ 的敏锐峰,对应原子间距为 0.28 nm,能被解释为氢键 O-O 距离;钙离子与第 1 配位层水分子或硝酸根离子中的氧原子距离 0.25 nm,被这个峰所掩盖,在经过傅氏变换后,这个峰才会出现; $\theta\ 13.5^\circ$ 处很小的宽峰,对应原子间距为 0.15 nm,平面三角形阴离子水溶液衍射都存在,于在 RDF 曲线上这个峰被掩盖在金属离子与第一配位层水分子相互作用的主峰之下;位于 $\theta\ 20^\circ$ 的小宽峰,对应硝酸根离子中 N-O 分子内距离为 0.125 nm。

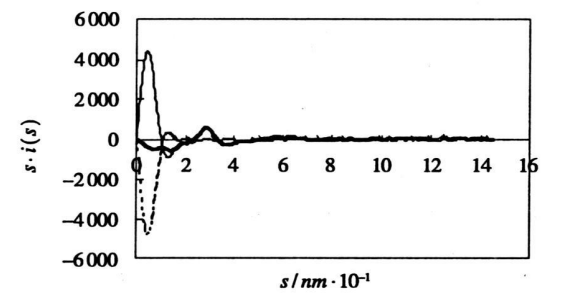


图 2 实验(粗实线)和模型计算(细实线)结构函数及其差值曲线(虚线)的比较

Fig.2 Experimental (thick line) and calculated (thin line) structural function $s \cdot i(s)$ and their difference (dashed line)

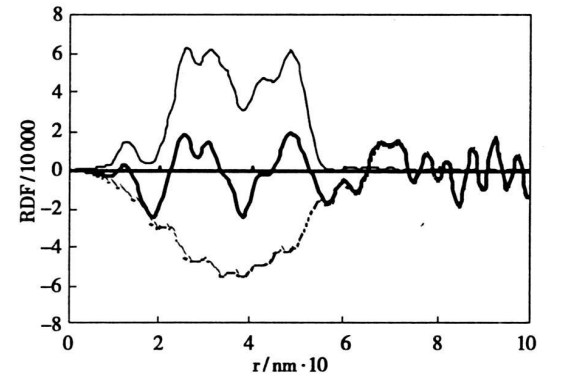


图 3 实验(粗实线)和模型计算(细实线)结构函数及其差值曲线(虚线)的比较

Fig.3 Experimental (thick line) and calculated (thin line) RDF and their difference (dashed line)

3.2 实验液体结构函数和径向分布函数

图 2、3 分别给出了 s 加权实验和计算的结构函数 $s \cdot i(s)$, 实验和计算的差值径向分布函数 $D(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ (DRDF) 曲线。该实验 DRDF

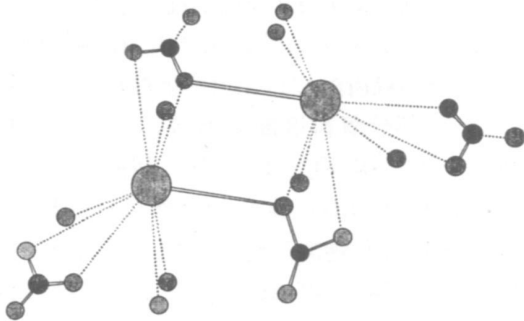


图 4 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2$ 晶体结构示意图

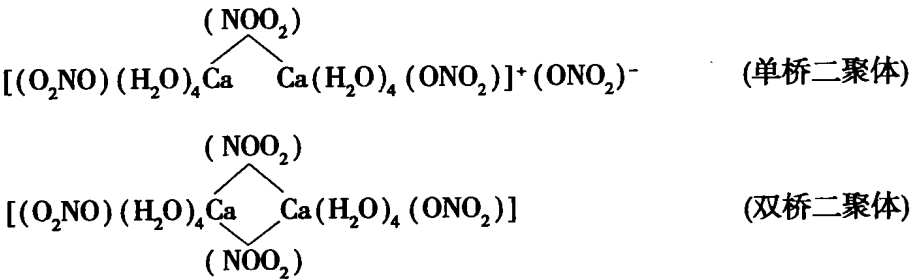
Fig.4 Schematic of the crystal structure of $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2$

曲线与大多数无机盐电解质水溶液的 DRDF 最大的区别在于它的短程有序范围内,位于 2.48 nm 和 4.8 nm 处有两个峰高接近的最强峰出现,这就暗示着该体系中可能存在多核阳离子配位的情况。如果我们用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构做参考(参见图 4)^[6],就不难发现原来它的晶体结构是通过 2 个 $[\text{ONO}_2]^-$ 阴离子搭建的氧桥键形成的二聚体笼状配合物。2 个钙原子分别与 $[\text{ONO}_2]$ 和 $[\text{OH}_2]$ 通过 9 配位形成对称结构。在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图^[7]中,该晶体从 42°C 开始熔融,结构逐渐从晶体的长程有序过渡到液体的短程有序排列。在这个过程中,结构上可能发生的变化主要包括,配位数减少和部分氧桥键的断裂。图 3 中的细实线是参照晶体结构的原子坐标数据,结合上述分析,由方程(3)对实验 DRDF 进行理论模型计算给出的结果,差值曲线表明实验与理论计算结果吻合较好。

3.3 四水硝酸钙熔盐的配位结构

配位层结构反映中心 Ca^{2+} 离子与 H_2O 分子和 NO_3^- 离子及相邻 Ca^{2+} 离子间相互作用所涉及的空间配位关系。理论模型计算表明,在这个配位层结构中既有水合作用,又有配位键相互作用,形成了离子对和复杂的离子簇。其中水合离子簇属于多核配位结构。实验 DRDF 曲线上位于 0.248 nm 处的最强峰,主要来自水分子和硝酸根原子团中氧原子与钙离子平均核

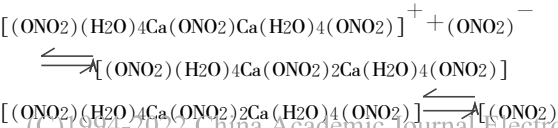
间距的贡献,Ca-O 相互作用的配位数为 6 或 7,比晶体减少了 3 或 2,分别由 NO₃⁻ 在晶体中的部分或全部双齿配位转化为单齿配位及氧桥键角增大或部分氧桥键断裂所致;0.29 nm 的次强峰,分别由 O(NO₃⁻)-H₂O、第一和第二水合层间 O(H₂O)-O(H₂O)、Ca-N 相互作用叠加形成;0.42 nm,恰好是钙离子与第二配位层水分子中氧原子的距离;0.48 nm 处的与众多溶液结构所不同的又一个强峰,则为 Ca-Ca 相互作用的贡献,熔体中至少存在双核配合物。这个距离



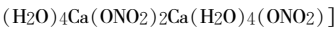
Raman 光谱证实^[8], 5.48 mol Ca(NO₃)₂ 溶液(相当于 Ca(NO₃)₂·10H₂O)存在键合 NO₃⁻ 和自由 NO₃⁻, 并指出随着浓度增加缔合增强。粘度研究表明^[9], 计算 20℃ 熔体粘度为 57×10⁻³ Pa·s, 比常见水溶液大 50 倍之多, 也暗示溶液中物种尺寸要比离子对大。将晶体密度 1.82 g/cm³ 与过冷液体密度 1.75 g/cm³ 对比, 首先与晶体 Ca-Ca 距离 0.427 nm 转变为熔体 0.48 nm 一致;其次暗示熔体中保留了固相中的部分结构。

3.4 熔体结构对四水硝酸钙结晶过程的影响

以过冷熔体为母液的晶体形成过程, 包含了主配位层结构从不稳态向亚稳态过渡的结构弛豫。因此, 只有当局域结构发生重新排列, 使液相物种逐步找到平衡的成核位置时, 才能够形成晶核, 出现新相。首先是熔体中解离的 (ONO₂)⁻ 阴离子回到与 Ca²⁺ 生成氧桥键的位置上, 然后调整构型, 重新配位。整个过程存在单齿 6 配位与单齿 7 配位和双齿 9 配位之间其平衡关系如下:



比由晶体结构参数计算的 Ca-Ca 距离 0.427 nm 大, 恰好说明热运动致使氧桥键键角∠Ca-O-Ca 增大, 最终部分氧桥键断裂。即由 2 个硝酸根一个氧原子形成的两个氧桥键、(ONO₂)⁻ 阴离子以双齿螯合九配位的双桥二聚体结构, 转变为一个氧桥键, (ONO₂)⁻ 阴离子单齿六配位单桥二聚体或 2 个氧桥键、(ONO₂)⁻ 阴离子单齿七配位双桥二聚体。这时熔体中以六配位单桥二聚体为主要物种, 同时也存在一定数量的七配位双桥二聚体。



上述结晶过程平衡转移的结果可以解释过饱和硝酸钙熔体, 在光滑内壁的玻璃容器中, 263~310 K 温度范围内没有晶体析出现象。主要是由于在没有晶种存在的情况下, 要引发该体系自发结晶的唯一条件是熔体中存在一定数量的双齿 9 配位二聚体。与以简单单体为结构基元的普通结晶过程相比较, 仅通过外界温度扰动是难以实现的。总而言之, 在给定的条件下, 熔体中已有的复杂结构单元缺乏回复双齿 9 配位二聚体结构基元的能力。由此可见, 晶体生长机制与母液中晶体的基元结构密切相关。

参考文献:

[1] Ohtaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions [J]. Chem. Rev., 1993, 93(3): 195.

[2] Johanson G. Structure of complexes in solution derived from X-ray diffraction measurements [J]. Adv. Inorg. Chem., 1992 (39): 159.

[3] 房春晖. 电解质溶液结构研究进展及前景[J]. 化学进展, 1996, 8(4): 318—330.

[4] Ewing W W, Mikovsky R. Calcium nitrate. V. Partial model volumes of water and calcium nitrate in concentrated solutions [J]. J. Am. Chem. Soc., 1950(72): 1390—1393.

[5] Song P-S, Du X-H, Son B. Study on the ternary system MgB₄O₇-MgSO₄-H₂O at 25℃ [J]. Chin. Bul. Sci., 1988, 33(23): 308

—310.

[6] Ribar B, Divjakovic V. A new crystal structure study of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Cryst.*, 1973(29): 1546—1548.

[7] Paulik F., Paulik J., Arnold M. Examination of phase equilibrium of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ system with quasi-isothermal-quasi-isobaric thermogravimetry and DTA [J]. *J thermal Anal.*, 1983 (27): 419—426.

[8] Spohn P D, Brill B. Raman spectroscopy of the species in concentrated aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , and NaNO_3 up to 450 °C and 30MPa [J]. *J. Phys. Chem.*, 1989(93): 6224—6231.

[9] Jain S K. Density, viscosity, and surface tension of some single molten hydrated salts [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 1978(23): 170—173.

A Study on the Structure of Calcium Nitrate Tetrahydrate Molten Salt

FANG Yan, FANG Chun-hui, LIN Lian-jun, QIN Xu-feng
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: X-ray diffraction of molten salt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 20 °C has been measured with a θ - θ type X-ray diffractometer. Liquid structural function and radial distribution function of the supercooled liquid have been calculated from the diffraction intensity. Diffraction intensity curve was described by an empirical equation $r = 0.618 \lambda / \sin \theta$. The structural parameters of complexes in the molten salt have been obtained from calculation of a theoretical model. The result shows that at least a binuclear complex with a single-oxygen-bridge or a double-oxygen-bridge bond exists in the molten salt. The influence of the structure of the supercooled hydrate on crystallization has been discussed by local structure information.

Key words: Aqueous solution structure; Calcium nitrate tetrahydrate; Ionic cluster; Binuclear complex; Molten Salt; X-ray diffraction