

UOT 548.736.3

Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ MONOKRİSTALINDA IV→III POLİMORF ÇEVİRMƏNİN KİNETİKASI

A.F.HƏZİYEVƏ

*Azərbaycan MEA Fizika İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid prospekti, 131
aygun-kazimova-1981@mail.ru*

Daxil olub: 12.06.2019
Çapa verilib: 01.09.2019

Açar sözlər: Polimorfizm, modifikasiya, polimorf çevrilmə, enantiotrop.

REFERAT

Optik mikroskopiya üsulu ilə Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ monokristallarında IV→III polimorf çevrilmənin kinetikası tədqiq olunaraq III- modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan $v = (-0,437\Delta T + 0,484\Delta T^2 - 0,0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2}$ sm/san funksional asılılığı müəyyən olunmuşdur. Alınan nəticələr əsasında IV→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanaraq $E = 84,8$ kC/mol alınmışdır.

Məlumdur ki, otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{\text{er}} = 587\text{K}$) rubidium nitratda dörd polimorf modifikasiya mövcuddur. Otaq temperaturunda IV-modifikasiya kristalı P31 simmetriyalı romboedrik qəfəsə malik olub, qəfəs parametrləri $a = 10,48 \text{ \AA}$, $c = 7,45 \text{ \AA}$ [1]-dir. $T > 437\text{K}$ temperaturda romboedrik IV-modifikasiya $Fm\bar{3}m$ simmetriyalı, $a = 4,35 \text{ \AA}$ parametrli kubik modifikasiyaya [2], $T > 492\text{K}$ temperaturda həmin kubik modifikasiya $Pm\bar{3}m$ simmetriyalı $a = 5,48 \text{ \AA}$, $c = 10,71 \text{ \AA}$ parametrli romboedrik modifikasiyaya [3] və nəhayət $T > 546\text{K}$ temperaturda bu romboedrik modifikasiya da öz növbəsində $Fm\bar{3}m$ simmetriyalı və $a = 7,32 \text{ \AA}$ parametrli kubik modifikasiyaya çevrilir [4]. Rubidium nitratda baş verən bu çevrilmələr enantiotropdur. Başqa sözlə desək, nümunə soyudarkən həmin ardıcılıqla əks çevrilmələr baş verir.

Seziyum nitratda isə otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi ($T_{\text{er}} = 687\text{K}$) iki polimorf modifikasiya mövcuddur. Otaq temperaturunda o, P3/m (II modifikasiya) simmetriyalı, $a = 10,87 \text{ \AA}$, $b = 7,76 \text{ \AA}$ parametrli rombik psevdotriqonal qəfəsdə kristallaşır [5]. $T > 434\text{K}$ temperaturda bu qəfəs Pa3 simmetriyalı, $a = 8,98 \text{ \AA}$ parametrli kub qəfəsə (I modifikasiya) çevrilir [6]. Bu maddədə də baş verən polimorf çevrilmə enantiotropdur.

[7,8]-də rubidium və seziyum nitrat kristallarında polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyümələrinin morfoloqiyası tədqiq olunmuş, təcrübələr nə-

ticəsində həmin kristallarda yeni x-modifikasiyanın mövcudluğu müəyyən edilmişdir. Eyni zamanda rubidium və seziyum nitrat kristallarında polimorf çevrilmələrin mexanizminin ümumi qanunauyğunluqlara malik olduğu müəyyən olunmuşdur.

[9]-a görə kifayət qədər yüksək təzyiqlərdə rubidium nitratın yüksək temperaturlu II və I modifikasiyaları sıradan çıxır və yüksək temperatur modifikasiyası kimi kristalda III modifikasiya qalır. [10]-a görə isə seziyum nitratın rubidium nitratdakı bərk məhlulunda seziyum duzlarının ~25mol% konsentrasiyasında da I və II modifikasiyalar aradan çıxır.

Molekulyar-dinamik modeləşdirmə ilə rubidium və seziyum nitrat kristallarında quruluş faza çevrilmələri tədqiq olunmuş [11], RbNO₃-CsNO₃ sisteminin faza diaqramı qurulmuş [12], habelə rubidium nitratda IV↔III↔II↔I polimorf çevrilmələri zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri araşdırılmışdır [13].

Təqdim olunan bu iş seziyum nitratın rubidium nitratda bərk məhlullarında polimorf çevrilmələrin mexanizminin tədqiqinə həsr olunmuş tədqiqat işlərinin davamı olub [14-15], işdə Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ monokristallarında IV→III polimorf çevrilmənin kinetikasının tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Təcrübələr [16]-da verilən metodika üzrə aparılmış, IV→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalın böyümə sürəti temperaturdan asılı

olaraq böyüyən kristalın eyni (hkl) üzündə ölçülmüşdür. Təcrübələr zamanı ölçüləri 1x0.5x15mm olan nümunələrdən istifadə olunmuş (Şəkil 1), ölçmələr müxtəlif temperaturlarda kristalın seçilmiş müxtəlif hissələrində aparılmışdır. Kristal istilik izolyatoru vasitəsilə örtülərək ölçmələr zamanı temperatur sabit saxlanılmışdır. Nümunənin temperatur lehimi kristal səthinə toxunan termocüt vasitəsilə ölçülmüşdür. Temperatur ölçmələrinin xətası 100K-də ~0.5K olmuşdur.



Şəkil 1

$Rb_{1-x}Cs_xNO_3$ ($x=0,025; 0,05; 0,1$) bərk məhlul monokristalları.

Təcrübə zamanı okulyar toru vasitəsilə kristalda 1 mm uzunluqlu hissə ayrılaraq və temperatur $T_1=T_0+\Delta T_1$ -ə qaldırılmışdır. Burada T_0 - III və IV modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu, ΔT_1 isə temperatur yubanmasıdır. $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallar üçün III və IV modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturu $T_0=393\pm 1K$ -dir. Kristalda IV→III çevrilməsinə sürəti ölçüldükdən sonra temperaturu $T_2=T_0+\Delta T_2$ -yə qaldırılmışdır, haradakı $\Delta T_2>\Delta T_1$ -dir. Yenidən IV→III çevrilmənin sürəti ölçülmüş və bu qaydada proses davam etdirilmişdir. Beləliklə, ardıcıl olaraq kristalın eyni üzünün böyümə sürətini temperaturdan asılı olaraq ölçülmüşdür. Dörd kristalda aparılmış ölçmələrin nəticələri ən kiçik kvadratlar metodu ilə işlənərək IV→III polimorf çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan

$v_{IV\rightarrow III}=(-0,437\Delta T+0,484\Delta T^2-0,0014\Delta T^3)\cdot 10^{-2}sm/san$ funksional asılılığı müəyyən edilmişdir. Burada, irəlidə qeyd etdiyimiz kimi $\Delta T=T_{\text{çev}}-T_0$ -dir. $T_{\text{çev}}$ - polimorf çevrilmə temperaturu, T_0 - tarazlıq temperaturudur.

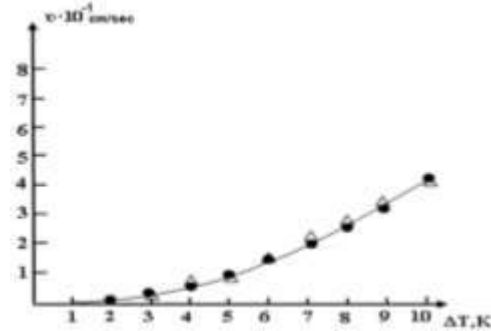
Təcrübə nəticələri Cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallarında IV→III çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün alınan təcrübə nəticələri.

$\Delta T,$ K	$\frac{1}{T_0\Delta T} \cdot 10^{-4} K^{-2}$	$\bar{v}_{\text{təcr}} \times 10^{-2}$ sm/san	$\bar{v}_{\text{emp}} \times 10^{-2}$ sm/san	lnv
3	8.48	3.23	3.007	-3.5
4	6.36	5.28	5.9	-2.82
5	5.08	9.37	8.77	-2.43
6	4.24	14.68	14.49	-1.93
7	3.63	20.81	20.17	-1.60
8	3.18	24.97	26.76	-1.31
9	2.82	33.89	34.25	-1.07
10	2.54	43.46	42.63	-0.85

Şəkil 2-də isə III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələrin qrafiki verilmişdir.



Şəkil 2

$Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallarında IV→III polimorf çevrilmə zamanı III-modifikasiya kristalının böyümə sürətinin temperaturdan asılılığı: ●-təcrübə nəticələri, Δ-empirik düsturdan alınan nəticələr.

Qrafikdən görünür empirik düsturdan və təcrübədən alınan nəticələr bir-biri ilə kifayət qədər yaxşı uzlaşır.

Cədvəl 1-dən görünür ki, ΔT artdıqca $Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO_3$ kristallarında IV→III polimorf çevrilmənin sürəti də böyüyür. Eyni zamanda tədqiq olunan bərk məhlulda bu sürət təmiz rubidium nitratdakından böyükdür. Belə ki, $RbNO_3$ -də $\Delta T=8K$ -də $v = 5.215 \frac{sm}{san}$ olduğu halda [8]

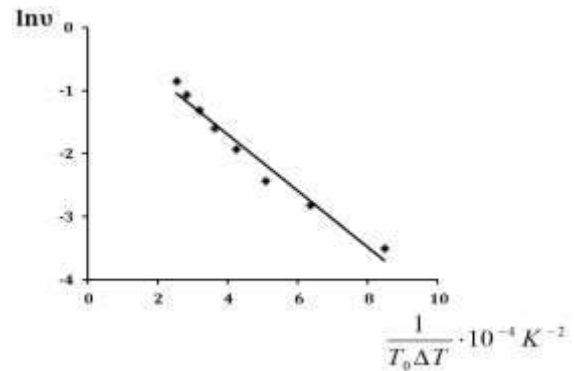
Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃-də bu sürət $v = 24.97 \frac{sm}{san}$, yəni ~5 dəfə böyük olmuşdur. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, RbNO₃-də Rb¹⁺ ionlarının Cs¹⁺ ionları ilə qismən əvəz olunması IV→III çevrilməsinin sürətinin artmasına səbəb olur.

Şəkil 3-də $\ln v$ -nin $\frac{1}{T_0 \Delta T}$ -dən asılılığı veril-

mişdir. Qrafikdən görüldüyü kimi bu asılılıq xətti-
dir. Yəni təcrübi nəticələr demək olar ki, bir düz xətt üzərindədir. Qrafikdən $k_3=6620 \text{ dər}^2$ və $k_2=10205 \text{ dər}$ təyin edilərək Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ kristallarında IV→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmış və $E = 84.8 \frac{kC}{mol}$ alınmışdır.

Beləliklə, aldığımız nəticəyə əsasən RbNO₃ kristallarında Rb⁺ ionlarının Cs⁺ ionları ilə qismən əvəz edilməsindən alınan Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ kristallarında IV→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisi kiçilir. Qeyd edək ki, rubidium nitratda IV→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi

$E = 99.2 \frac{kC}{mol}$ -dur, bu onu göstərir ki, rubidium nitratda qismən izomorf əvəzedilmə polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin kiçilməsinə səbəb olur.



Şəkil 3

Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ kristallarında IV→III çevrilməsi üçün $\ln(v) \sim f(1/T_0 \Delta T)$ asılılığı.

1. R.N.Brown, A.C.McLaren. *The thermal transformations in solid thallium nitrate rubidium nitrate*, *Acta Cryst.*, **15** (1962) 977-979.
2. R.N.Brown, A.C.McLaren. *On the mechanism of the thermal transformation in solid rubidium and ammonium nitrate*, *Proc. Roy. Soc. A*, **266** (1962) 329-343.
3. U.Korhonen. *The crystal structure of cubic RbNO₃* *Ann. Acad. Sci. Fennica A*, **1** (1951) 37-52.
4. L.Pauling, J.Sherman. *Note on the crystal structure of rubidium nitrate*, *Z.Krist.*, **84** (1953) 213-217.
5. G.Finbak, O.Hassel. *Kristalchemie der nitrate cinwertiger kation. III. Die nitrates*, *Zs. Phys. Chem.*, **B37** (1937) 75-80.
6. U.Korhonen. *Die kristall struktur des caesium nitrate pberhalb 161°C*, *Ann.Acad.Sci. Fennicae., Ser. A*, **150** (1953) 1-16.
7. Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магеррамова, Ю.Г.Асадов. *Скорость роста кристаллов при полиморфных превращениях IV ↔ III ↔ II в RbNO₃ и NH₄NO₃*, *Изв. АН Азерб.*, **5** (1989) 178-82.
8. Ч.М.Алекперов, В.И.Насиров, Ф.Г.Магеррамова, Ю.Г.Асадов. *Морфология и кинетика роста кристаллов при полиморфных превращениях в монокристаллах RbNO₃ и CsNO₃*, *Препринт, ИФАН Азерб.*, **4** (1996) 38.
9. B.Cleaver, O.F.Williams. *Transition rates of RbNO₃ high-pressure polymorphs*, *J. Phys. Chem. Soc.*, **29** (1968) 877-878.
10. E.S.Schlemper, W.C.Hamilton. *Phase formation in the system RbNO₃-CsNO₃*, *J. Phys. Chem. Sol.*, **45** (1966) 4498-4502.
11. J.Liu, C.Duan, M.Ossovski, W.Mei, R.W.Smith, J.R.Hardy. *Molecular dynamics stimulation of phase transition in RbNO₃ and CsNO₃*, *J. Sol. State. Chem.*, **160** (2001) 222-229.
12. E.A.Secco, R.A.Secco. *Heats of solution/substitution in TlNO₃ and CsNO₃ crystals and in RbNO₃ and CsNO₃ crystals from heats of transition: the complete phase diagrams of TlNO₃-CsNO₃ and RbNO₃-CsNO₃ systems*, *J. Phys and Chem. of Solids*, **63** (2002) 433-440.
13. M.Shamsuzzona, B.W.Lucas. *Polymorphs of rubidium nitrate and their crystallographic relationships*, *Canad. J. Chem.*, **66** (1988) 819-823.
14. А.Ф.Хазиева, Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров. *Полиморфные превращения в монокристаллах Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO₃*, *AMEA Məruzələr*, **65** (2009) 66-70.
15. А.Ф.Хазиева, В.И.Насиров, Ю.Г.Асадов. *Полиморфные IV ↔ III ↔ II ↔ I превращения в*

Rb_{0,95}Cs_{0,05}NO₃, *Transactions of National Academy of Science of Azerbaijan, series of physics-mathematical and technical sciences, Physics and Astronomy*, **XXIX** №5 (2009) 157-161.

16. Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров. *Исследование кинетики полиморфного превращения в монокри-*

сталлах нитрата калия, Кристаллография, **5** (1972) 991-995.

17. M.Folmer. *Kinetic der phasen, Drezden and Leipzig*, **3** (1939) 38-56 .

KINETICS OF THE POLYMORPHIC IV→III TRANSITION IN Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ SINGLE CRYSTALS

A.F.HAZIEVA

The growth rate of the III-modification optical microcopy has been measured as a function of the temperature during the IV→III transition in Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃ single crystals. The growth rate of the II-modification during the IV→III transition has been described by the empirical equation: $v_{IV\rightarrow III} = (-0,437\Delta T + 0,484\Delta T^2 - 0,0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{cm/cek}$. Calculated activation energy for the

IV→III transition, has been equal $E = 84,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

КИНЕТИКА IV→III ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃

A.Ф.ХАЗИЕВА

Методом оптической микроскопии измерена скорость роста кристаллов III-модификации от температуры при превращении IV→III в монокристаллах Rb_{0,90}Cs_{0,10}NO₃. Показано, что скорость роста III-модификации в зависимости от температуры при превращении IV→III описывается эмпирической формулой $v_{IV\rightarrow III} = (-0,437\Delta T + 0,484\Delta T^2 - 0,0014\Delta T^3) \cdot 10^{-2} \text{см/сек}$. Вычислена энергия активации IV→III превращения равная $E = 84,8 \frac{\text{кДж}}{\text{мол}}$.