

E. V. NƏSİROV, fizika ü. f. d.

Heydər Əliyev adına AAHM

 $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ MONOKRİSTALINDA POLİMORF ÇEVRİLMƏ ZAMANI RİTMİK BÖYÜMƏ

Məqalədə optik mikroskopiya üsulu ilə $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ monokristallarında II ↔ III polimorf çevrilmələri tədqiq olunmuşdur.

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrin tədqiqi təkcə elmi deyil, həm də böyük praktik əhəmiyyət kəsb edir. Beləki, bu proses polimorf çevrilmələrə malik qarışıq tərkibli monokristalların alınması texnologiyası ilə sıx əlaqəlidir. Bundan başqa, bu birləşmələr pirotexnikada, partladıcı və dərman maddələrinin texnologiyasında geniş tətbiq olunur.

Məlumdur ki, kalium nitrat və gümüş nitrat otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi iki müxtəlif modifikasiyaya malikdirlər. Kalium nitratın aşağı temperatur modifikasiyası 300-400K temperatur intervalında araqonit tipli rombik qəfəsə [1], 400-610K temperatur intervalında isə kalsit tipli heksaqonal qəfəsə malikdir [2]. Bu çevrilmələr enantiotropdur. Bundan başqa, kristal soyudulan zaman yüksək temperatur heksaqonal modifikasiyası 383-397K temperatur intervalında mövcud olan yeni romboedrik qəfəsə çevrilə bilər [3].

Gümüş nitratın otaq temperaturundakı pombik qəfəsi 300-432,5K temperatur intervalında [4], yüksək temperaturlu heksaqonal qəfəsi isə 432,5-483K temperatur intervalında mövcud olur [5].

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində, o cümlədən kalium nitrat və argentiüm nitratda polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmaq üçün çoxsaylı tədqiqat işləri aparılmışdır [6-11].

Müəyyən edilmişdir ki, bu kristallarda polimorf çevrilmələr bir kristal daxilində digərinin kristal rüseyiminin yaranması və böyüməsilə gedir. Bundan başqa, kalium və gümüş nitrat qarışığının faza diaqramı qurulmuş [12], $K_1xAgxNO_3$ 3də faza çevrilməsi müşahidə olunmuşdur [13]. İşığın kombinasiyalı səpilməsi üsulu ilə $K_1-xRbxNO_3$ -də [14] faza çevrilmələri öyrənilmişdir.

Təqdim olunan iş gümüş nitratın kalium nitratdakı bərk məhlulunda planlaşdırılmış mikroskopik və rentgenoqrafik tədqiqatların bir hissəsi olub, $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ -də quruluş çevrilmələrinin mexanizminin aydınlaşdırılmasına həsr olunmuşdur [15-16].

$K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ -ün tədqiq olunan $1 \times 0,5 \times 10$ mm ölçülü II modifikasiya kristalı otaq temperaturunda həmin maddələrin suda məhlulundan izotermik kristallaşma yolu ilə alınmışdır. Təmiz və mükəmməl kristallar əldə etmək üçün "ЧДА" markalı kalium nitrat və "XÇ" markalı gümüş nitrat çoxsaylı kristallaşmaya məruz edilmişdir. Alınan yaxşı üzənmiş, mükəmməl kristallar müxtəlif formalara malik olmuşdur. Təcrübələrdə müstəvi lövhə şəkilli və iynəvari kristallardan istifadə edilmişdir. İynənin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətində yönəlmişdir.

Təcrübələr qızdırıcı və kinokamera ilə təmin olunmuş МИН-8 tipli poliyarizasiya mikroskopunda aparılmışdır. Kristalı sabit temperaturda saxlamaq üçün xüsusi örtüklə təmin olunmuş və kristalın temperaturu termocüt vasitəsilə ölçülmüşdür. Termocütün lehimi birbaşa kristal səthinə toxundurulmuşdur. Temperatur ölçmələrinin xətası $100^{\circ}C$ -də $0,5^{\circ}C$ olmuşdur.

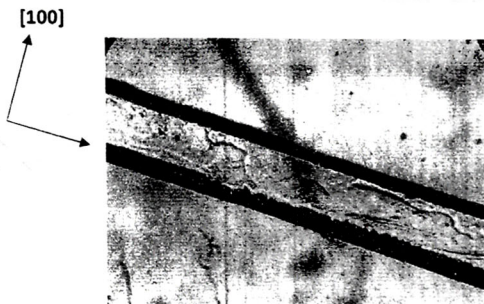
Hər şeydən əvvəl II ↔ III polimorf çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturu təyin olunmuş və $T_0 = 383 \pm 0,5K$; $421 \pm 0,5K$ alınmışdır.

Optik mikroskopla aparılan təcrübələr göstərmişdir ki, tədqiq olunan kristallarda II ↔ III polimorf çevrilmələri həmişə $T_c > T_0$ temperaturunda baş verir. Burada T_c -çevrilmə temperaturu, T_0 -isə tarazlıq temperaturudur.

Kalium nitratın özündə temperatur yubanması $\Delta T = T_c - T_0$ təxminən $\pm 4K$, gümüş nitratda

$\pm 3K$ olduğu halda $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristallarında bu yubanma $\pm 1K$ -dir. Öncədən qeyd edək ki, temperatur yubanmasının qiyməti kristalın mükəmməllik dərəcəsiindən asılıdır. Daha doğrusu, kristal nə qədər az defektli və daxili gərginlikli olsa, onda ΔT -nin də qiyməti bir o qədər böyük olar. Baxılan halda ΔT -nin kiçilməsi kalium nitratda K^{1+} ionlarının Ag^{1+} ionları ilə qismən əvəz olunması alınan $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristallarında defektlərin və daxili gərginliyin artması ilə izah etmək olar.

Morfoloji tədqiqatlar göstərdi ki, $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilməsi $T_c > T_0$ temperaturunda baş verir. Mikroskopun görünüş sahəsindən ana kristalın defektli yerində III modifikasiya kristalının rüşeymi yaranır və yeni kristal öz üzvləri ilə böyüməyə başlayır. Bu proses şəkil 1-də göstərilmişdir. Baxılan kristalda $II \rightarrow III$ polimorf çevrilməsi demək olar ki, temperatur yubanması olmadan baş verir və $\Delta T \approx 1K$ -dir. $T_c < T_0$ temperaturunda əks proses, yəni $III \rightarrow II$ polimorf çevrilməsi baş verir. Bu zaman temperatur yubanması $\Delta T < 1K$ olur. Əks proses isə şəkil 2-də göstərilmişdir. Təcrübə göstərir ki, $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı ana kristal daxilində III modifikasiya kristalının rüşeyimi əvvəlcə $[100]$ kristalloqrafik istiqamətində böyüyür və bu istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra $[001]$ istiqamətində davam edir.



Şəkil 1. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilmələri nümayiş etdirən mikrofotografiyalar (90 dəfə böyüdülmüş)

Şəkil 1-də göstərilən mikrofotografiyalardan görünür ki, kalium nitratda olduğu kimi, $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında da $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi müşahidə olunur. Sadəcə olaraq, $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında bu effekt nisbətən özünü zəif təzahür etdirir və lamellərin ölçüləri KNO_3 -dən fərqlənir.

Bundan başqa, lamellərin ölçüləri kristalın ölçüləri kiçildikcə kiçilir. Doğrudan da şəkil 2-də müşahidə olunan lamellərin ölçüsü şəkil 1-dəkindən fərqlidir.

Şəkil 2 və şəkil 1-in müqayisəsindən görüldüyü kimi, $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilməsi nəticəsində ana kristal mexaniki təsirə məruz qalmış, genişlənməmiş və hətta mikroskopun görünüş sahəsində vəziyyətini dəyişmişdir.

$K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında $II \rightarrow III$ çevrilməsi zamanı III-modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi bizcə, qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanılması və onlar arasındakı sıxlıqlar fərqi ilə izah oluna bilər. Əgər kristal \rightarrow kristal çevrilməsi zamanı böyüyən kristalla ana kristalın sıxlıqları fərqi nəzərə çarpacaq dərəcədədirsə, bu zaman çevrilən kristalın dönməz dəyişməsi çətinləşir. $K_{0,975}Ag_{0,025}NO_3$ kristalında II və III modifikasiyalarının sıxlıqları fərqi $0,118 \text{ q/sm}^3$ -dir. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi III-modifikasiya kristalının rüşeymi II kristal daxilində yaranaraq çox böyük sürətlə $[100]$ kristalloqrafik istiqamətdə böyüyür. Yalnız həmin istiqamətdə böyümə başa çatdıqdan sonra proses $[001]$ istiqamətində davam edir. Daxili gərginlik hesabına böyüyən III kristalla II ana kristal arasında müəyyən müddət kontakt pozulur. Çevrilmə həmişə $T_c > T_0$ temperaturunda baş verdiyindən və

yaranan çatlar asan aradan çıxıb bildiyindən lamellər arasında kontakt pozulmur, yeni rüşeyim yaranır və III kristalın böyüməsi dayanmır. Ana kristalın sıxlığı onun hər yerində eyni olduğundan, çevrilmədən sonra bu çür zəifləmiş kontaktlardan çevrilmədən sonra lamellər şəklində izlər qalır.



Şəkil 2. $K_{0.975}Ag_{0.025}NO_3$ kristalında II → III çevrilmə zamanı III modifikasiya kristalının ritmik böyüməsi (90 dəfə böyüdülmüş)

Aparılan təcrübələrin nəticələrindən alınmışdır ki, $K_{0.975}Ag_{0.025}NO_3$ kristalında polimorf çevrilmələr enantiotrop olub, monokristal → monokristal tiplidir. Belə ki, qızdırılarkən rombik → heksaəqonal çevrilmə baş verən kristalda soyudularkən heksaəqonal → rombik çevrilmə baş verir.

ƏDƏBİYYAT

1. Edward D.A. // Z. Kristallogr. 1931. V. 80. P. 154.
2. Tahvonen P.E. // Ann. Acad. Sci. Fennical. 1947. V. 44. P. 20.
3. Bridgman P.W. // Pros. Amer. Acad. 1916. V. 51. P. 579.
4. Lindley P.F., Woodward P. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 123.
5. Fischmeister N.F. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1956. V. 3. P. 182.
6. Kennedy S.W., Odlyha M. // Aust. J. Chem. 1974. V. 27. P. 1121.
7. Асадов Ю.Г., Насиров В.И. // Кристаллография. 1970. Т. 55. N. 5. С. 924.
8. Asadov Yu.G., Nasirov V.I., Jabrailova G.A. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 15. P. 45.
9. Nimmo J.K., Lucas B.W. // Acta Cryst. 1976. B. 32. P. 1968.
10. Sastry P.U., Krishna P.S.R., Panicker L., Shinde A.B. // J. Phys. Indian Acad. Sci. 2008. V. 71. P. 929.
11. Shinnaka Y., Yamamoto S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1981. V. 50. P. 2091.
12. Zamali H., Jemal M. // J. Phase Equilibria. 1995. V. 16. P. 235.
13. Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В., Милинский А.Ю. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1347.
14. Kangcheng Xu. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 3447.
15. Насиров В.И., Магеррамова Ф.Г., Асадов, Ю.Г., Насиров Э.В. // Тезисы докладов XXII Нац. конф. по росту кристаллов. Москва. 2006. С. 22.
16. Асадов Ю.Г., Насиров Э.В. // Ж. Физика. Инст. ФАН Азерб. 2007. Т. 33. С. 37.