

$K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ KRİSTALINDA II \leftrightarrow III ÇEVİRMƏLƏRİ ZAMANI III VƏ II MODİFİKASIYA KRİSTALLARININ BÖYÜMƏ MORFOLOGİYASI

R.B. BAYRAMLI¹, V.İ. NƏSİROV², İ.M. MƏHƏRRƏMOV³, E.V. NƏSİROV⁴

Bakı Mühəndislik Universiteti¹

AZ-0101, Abşeron, H.Əliyev, 120

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti²

AZ-1000, Bakı, Ü.Hacıbəyli, 68

Hərbi Elmi Tədqiqat İnstitutu³

H.Əliyev adına Azərbaycan Hərbi İnstitutu⁴

rabayramov@beu.edu.az.

İzotermik kristallaşma üsulu ilə suda məhluldan $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ monokristalları yetişdirilmiş və II \leftrightarrow III çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristallarının böyümə morfoloqiyası öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan kristallarda quruluş çevrilmələri enantiotrop olub, II və III-modifikasiyalar arasındakı tarazlıq temperaturu $T_0=457\pm 1K$ -dir.

Açar sözlər: polimorfizm, kristal, modifikasiya, monokristal
UOT: 548.55

GİRİŞ

Kalium nitratda quruluş çevrilmələrinin tədqiqi böyük elmi əhəmiyyəti ilə yanaşı, həm də geniş praktiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, KNO_3 kristallarının I-romboedrik fazası polyar olub, müxtəlif çevirici cihazlar, yaddaş elementləri və istilik şüalanması ötürüçüləri kimi istifadə oluna bilər. Bundan əlavə belə tədqiqatların nəticələri nanoquruluşlu materialların alınması üsullarında da tətbiq oluna bilər [1].

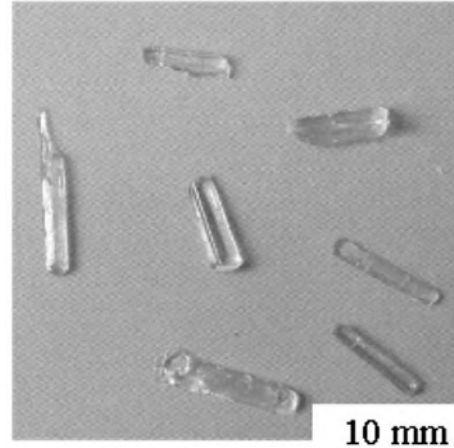
Təqdim olunan işdə KNO_3 kristalında K^+ ionlarının Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması nəticəsində alınan $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ monokristalında polimorf çevrilmələr zamanı qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristallarının böyümə morfoloqiyasının tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Məlumdur ki, KNO_3 otaq temperaturunda rombik quruluşa malik olub, fəza qrupu $Pmcn$ -dir [2]. $T>403K$ temperaturda rombik qəfəs $R\bar{3}m$ simmetriyalı heksoqonal qəfəsə çevrilir [3]. Bu çevirmə enantiotropdur. Lakin yüksəktemperaturlu kristalı soyudan zaman yeni bir aralıq modifikasiya müşahidə olunur. [4]-də görə bu aralıq modifikasiyanın müşahidə olunması temperatur rejiminin seçilməsindən asılıdır.

$CsNO_3$ kristalında isə otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi bir quruluş çevrilməsi baş verir. Otaq temperaturunda triqonal qəfəsli, $P3/m$ simmetriyalı qəfəs [5] $T>434K$ temperaturda $Pa3$ simmetriyalı kub qəfəsə çevrilir [6].

TƏCRÜBİ HİSSƏ VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Tədqiq olunan nümunələr “ЧДА” markalı KNO_3 və “ХЧ” markalı $CsNO_3$ -ün suda məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə alınmışdır. Alınan kristallar müstəvi lövhə və iynə şəkilli olmuşdur (şəkil 1).



Şəkil 1. Suda məhluldan alınan $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ monokristalları.

Rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərmişdir ki, iynənin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətdədir.

Hər şeydən əvvəl nümunənin otaq temperaturunda və $T>457K$ temperaturda laueqramları çəkilmiş və kristalda polimorf çevrilmənin baş verdiyi müşahidə olunmuşdur (şəkil 2). Şəkildən həmçinin görünür ki, otaq temperaturunda mükəmməl monokristal alınmış və polimorf çevirmə də monokristal \rightarrow monokristal tiplidir.

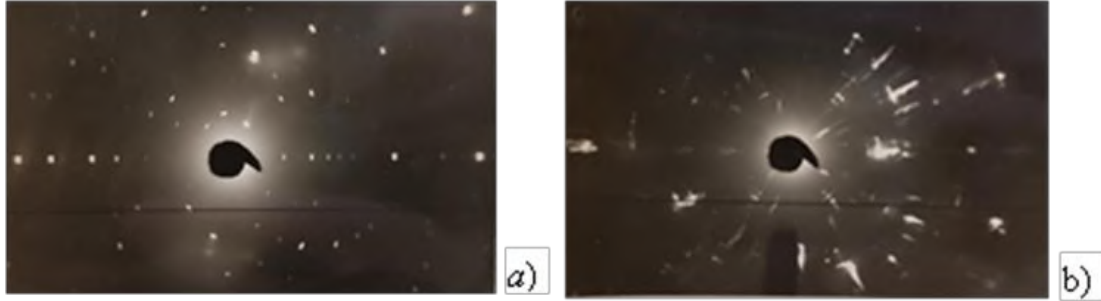
Morfoloji tədqiqatlar qızdırıcı ilə təmin olunmuş MИH-8 tipli polyarizasiya mikroskopunda aparılmışdır. Kristalın temperaturu sonluğu onun səthinə toxunan termocütlə ölçülmüşdür. Ölçmələrinin dəqiqliyi $100^{\circ}C$ -də $\pm 0,5^{\circ}$ olmuşdur. Müşahidələr “Levenhuk C310 NK” tipli kinokamera vasitəsi ilə kompyuterdə aparılmışdır.

Hər şeydən əvvəl, [7]-də verilən metodika üzrə tədqiq nümunədə II \leftrightarrow III çevrilmələri zamanı II və III

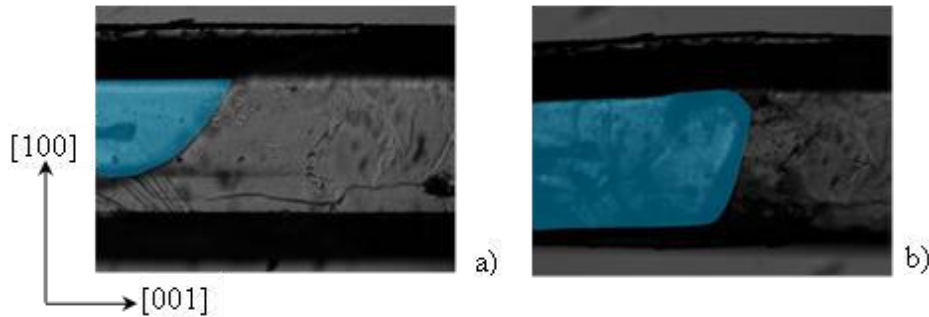
modifikasiyalari arasindaki tarazliq temperaturu təyin olunmuş və $T_0 = 457 \pm 1$ K alınmışdır.

Morfoloji tədqiqatlar göstərir ki, $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalında II→III çevrilməsi $T > 457$ K temperaturda ana kristal daxilində (II-dodifikasiya) yeni kristalın

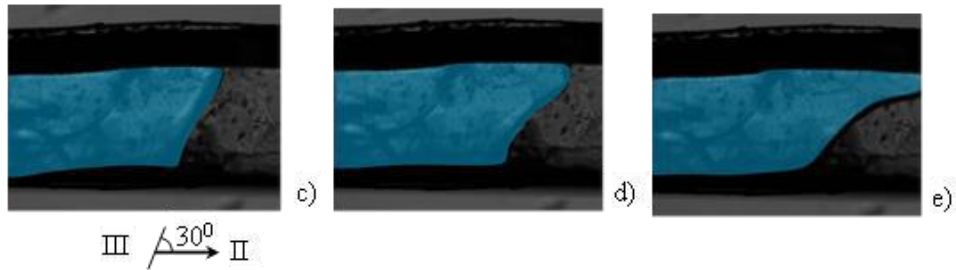
(III-modifikasiya) kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsi ilə baş verir. Lakin müxtəlif kristallarda fərqli böyümə morfologiyası müşahidə olunur. Şəkil 3a-dan görüldüyü kimi tədqiq olunan nümunədə II→III çevrilməsində heç bir kristalloqrafik istiqamət üstünlük təşkil etmir.



Şəkil 2. $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalının otaq temperaturunda (a) və $T > 457$ K temperaturda çəkilmiş lauqramlar (b).



Şəkil 3. $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalında II→III çevrilməni əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə 90 dəfə.

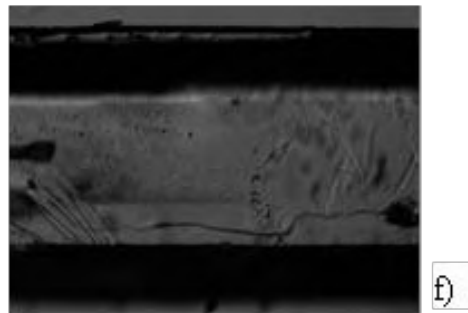


Şəkil 3. $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalında II→III çevrilməni əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə 90 dəfə.

III-modifikasiya kristalı böyüməsinin müəyyən mərhələsində proses təxminən xətti sərhədlə [001] istiqamətində davam edir. Sonrakı mərhələdə II→III çevrilmə prosesi iki modifikasiyanı ayıran sərhəddin [001] kristalloqrafik istiqaməti ilə $\sim 30^\circ$ bucaq əmələ gətirdiyi istiqamətdə gedir və tamamlanır (şəkil 3c, d, e). Sadəcə olaraq II→III çevrilmə prosesinin sonunda modifikasiyalari ayıran sərhəddin istiqaməti müəyyən dərəcədə dəyişir (şəkil 3, f).

$K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalının bu nümunəsində aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki, tam II→III polimorf çevrilmədən sonra ana kristal kifayət qədər mükəmməlləşir və mikroskop altında görünən bir sıra defektlər sıradan çıxır (şəkil 3, f). Bundan əmin olmaq üçün

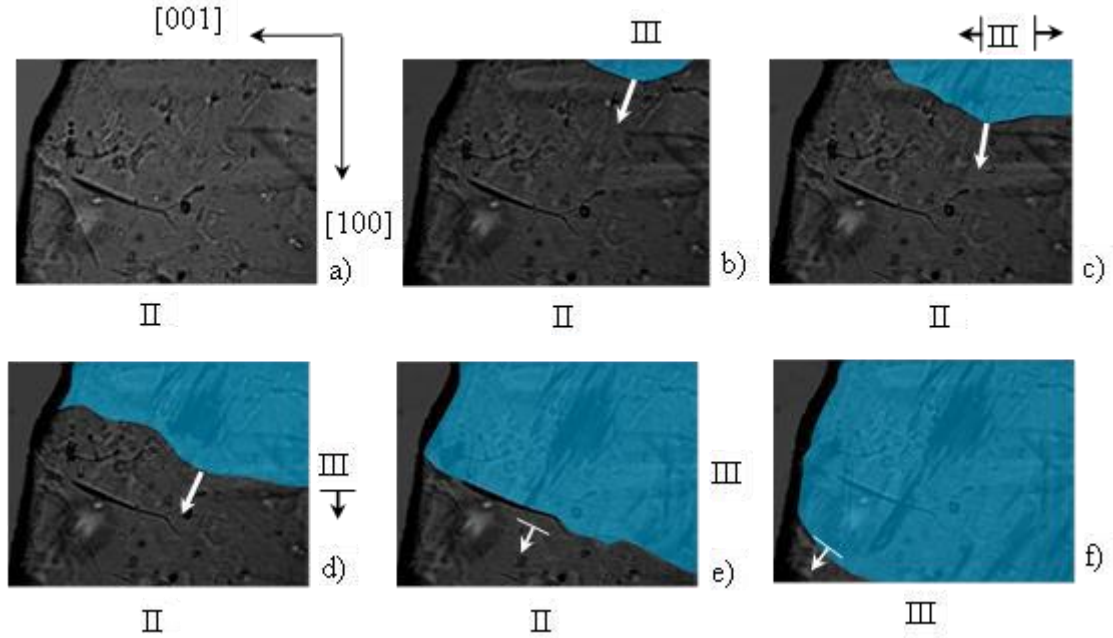
polimorf çevrilmədən əvvəlki kristalın fotosu ilə (şəkil 3, f), sonrakını müqayisə etmək (şəkil 3, e) kifayətdir.



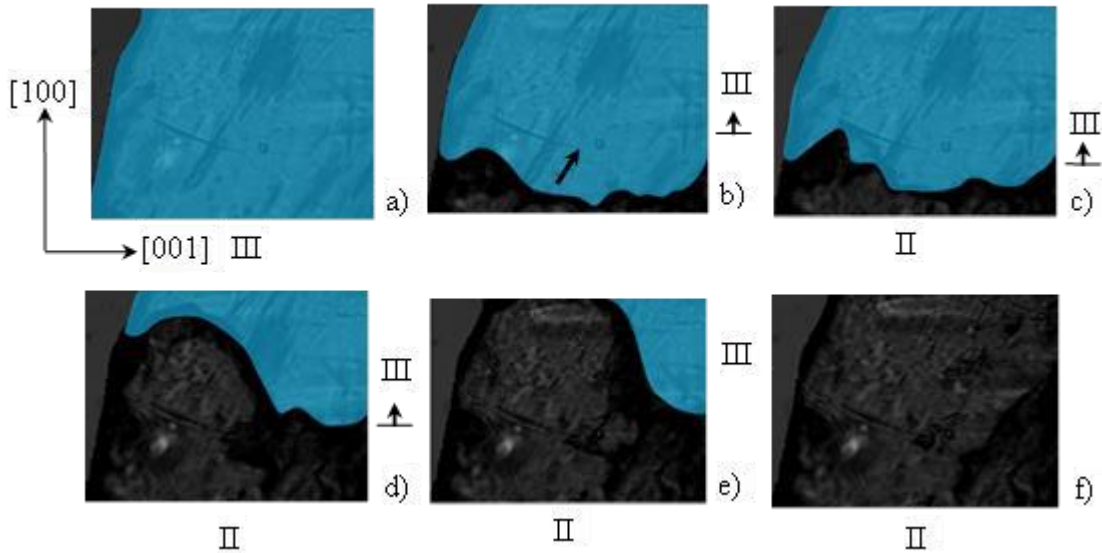
Şəkil 3. $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalında II→III çevrilmədən sonra ana kristalın mükəmməlləşməsini əks etdirən mikrofotografiya. Böyütmə 90 dəfə.

Göründüyü kimi, KNO_3 kristalında K^+ ionlarının Cs^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II \rightarrow III çevrilmənin morfoloqiyasına təsir göstərir. Bizcə qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalı ayıran sərhəddin istiqamətinin dəyişməsi bu əvəz olunmanın kristalın elastiki xassələrinin təsiri ilə əlaqədardır. Bu məsələni aydınlaşdırmaq əlavə tədqiqatlar tələb edir. Tədqiq olunan nümunədə digər böyümə morfoloqiyasına da rast gəlinir.

Şəkil 4-də tədqiq olunan nümunədə II \rightarrow III çevrilmənin morfoloqiyasını əks etdirən mikrofotografiyalar verilmişdir. Şəkil 4, b-dən göründüyü kimi III modifikasiya kristalının rüşeyimi (şəkildə oxla göstərilmişdir) sərbəst surətdə yaranır və qeyri-düzxətli şəkildə böyüyür.



Şəkil 4. $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalında II \rightarrow III çevrilməni əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə 90 dəfə.



Şəkil 5. $K_{0.94}Cs_{0.06}NO_3$ kristalında III \rightarrow II çevrilməni əks etdirən mikrofotografiyalar. Böyütmə 90 dəfə.

Məsələ burasındadır ki, əks proses də həmin qaydada baş verir. Daha doğrusu III \rightarrow II çevrilmə zamanı qarşılıqlı çevrilən III və II modifikasiyalı ayıran sərhəd düz xətlə deyil, ixtiyari formada hərəkət edir (bax. Şəkil 5, a, b, c, d, e, f)

Şəkil 4, a ilə şəkil 5, a-nın müqayisəsindən görünür ki, II \rightarrow III çevrilmə nəticəsində ana kristalda olan

defektlər aradan çıxıb və ana kristal mükəmməlləşmişdir.

Şəkil 4, a ilə şəkil 5, f-in müqayisəsindən görünür ki, tam III \rightarrow II çevrilməsindən sonra ana kristalın mikroskop altında görünən defektləri tam olmasa da, qismən bərpa olunmuşdur.

[8]-ə görə polimorf çevrilmələrin monokristal \rightarrow monokristal tipli olmasını aşkar edən ilk əlamət

qarşılıqlı çevrilən modifikasiyaları ayıran sərhəddin düzxətli olmasıdır. Lakin bizim təcrübələr göstərdi ki, bu sərhəd düzxətli olmasa da belə proses monokristal→monokristal tiplidir.

Bunu şəkil 2-də verdiyimiz laueqramlar təsdiq edir.

Digər tərəfdən həmin sərhəddin ixtiyari istiqamətlərdə hərəkəti ana kristalın yeni kristalın böyüməsinə təsir göstərməsinə dəlalət edir. Daha doğrusu bu göstərir ki, II↔III çevrilmələri zamanı II və III modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət saxlanılmır. Lakin rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərir ki, tədqiq olunan kristalda II↔III çevrilmələri zamanı II və III

modifikasiya kristalları arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılmır.

NƏTİCƏ

Beləliklə, KNO₃-də K⁺ ionlarının Cs⁺ ionları ilə qismən əvəz olunması çevrilmə temperaturunu ~50K artırır, II↔III çevrilmənin morfolojiyası KNO₃-dən fərqlənsə də, proses monokristal→monokristal tiplidir və bu çevrilmələr zamanı II və III modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələri saxlanılır.

- [1] *E.I. Бурмакин.* Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука. 1992. с. 264.
- [2] *D.A. Edward.* A determination of the complete crystal structure of potassium nitrate, *Z. Krist.*, 80. 1943, p. 154-158.
- [3] *P.E. Tahvonen.* X-ray investigation of molecular rotation in potassium nitrate crystal, *Ann. Acad. Sci. Fennical*, ser. A, 44. 1947, p. 20-25.
- [4] *P.W. Bridgman.* The velocity of polymorphic change between solid, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, 52. 1916, p. 57-88.
- [5] *C. Finback, O. Hasse.* The rotation of anion polyhedra in cubic structures III nitrates. *Zs. Phys. Chem.*, B35. 1937, p. 25.
- [6] *U. Korhonen.* The Crystal Structure of CsNO₃, *Ann. Acad. Sci. Fennical.*, Ser.A, 1. 1953, p. 1-16.
- [7] *В.И. Насиров.* Полиморфизм в оптически прозрачных кристаллах. Баку, 1997, с.166.
- [8] *А.И. Кутайгородский, Ю.В. Мнюх, Ю.Г. Асадов.* Полиморфный переход монокристалл→монокристалл в парадихлорбензоле. Докл. АН СССР, 1963, т.48, №5, с.1065-1068.

R.B. Bayramli, V.I. Nasirov, E.V. Nasirov

MORPHOLOGY OF GROWTH OF CRYSTALS III AND II MODIFICATIONS AT TRANSFORMATIONS II↔III IN THE MONOCRYSTAL K_{0.94}CS_{0.06}NO₃

Monocrystals of K_{0.94}CS_{0.06}NO₃ were grown by an isothermal crystallization method, from an aqueous solution, and the growth morphology of crystals of III and II modifications during transformations II ↔ III was studied. It is established that the structural transformations in the crystal under investigation are enantiotropic and the equilibrium temperature between modifications II and III is T₀=457±1K.

Р.Б. Байрамлы, В.И. Насиров, Э.В. Насиров

МОРФОЛОГИЯ РОСТА КРИСТАЛЛОВ III И II МОДИФИКАЦИЙ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИЯХ II↔III В МОНОКРИСТАЛЛЕ K_{0.94}CS_{0.06}NO₃

Методом изотермической кристаллизации из водного раствора выращены монокристаллы K_{0.94}CS_{0.06}NO₃, изучена морфология роста кристаллов III и II-модификаций при превращениях II↔III. Установлено, что структурные превращения в исследуемом кристалле энантиотропные, и температура равновесия между модификациями II и III равна T₀=457±1 K.