

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) MONOKRİSTALLARINDA II→III POLİMORF ÇEVİLMƏNİN KİNETİKASI

V.İ. NƏSİROV¹, R.B. BAYRAMOV^{1,2}, E.V. NƏSİROV³

¹AMEA, H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

²Qafqaz Universiteti AZ-0101, Bakı, Abşeron, H.Əliyev, 120

³H.Əliyev adına Azərbaycan Ali Hərbi məktəbi, AZ-1018, Bakı, A.Naximov, 18

E-mail: rabayramov@qu.edu.az

Təqdim olunan işdə izotermik kristallaşma üsulu ilə $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) monokristalları yetişdirilmiş və optik mikroskop vasitəsilə həmin kristallarda II→III polimorf çevirmə sürəti temperaturdan asılı olaraq ölçülmüş, $v=a\Delta T+b\Delta T^2+c\Delta T^3$ empirik asılılıq müəyyən edilmişdir. Burada $\Delta T=T_{cev}-T_0$ olub, T_{cev} -çevirmə, T_0 - isə tarazlıq temperaturudur. a, b, c əmsalları müxtəlif qiymətlərə malikdir. Sürət ölçmələri əsasında prosesin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır.

Açar sözlər: modifikasiya, böyümə sürəti, polimorf çevirmə, kinetika, aktivləşmə enerjisi
UOT: 621.315.592

Böyük elmi-texniki əhəmiyyətinə baxmayaraq, polimorf çevirmələrin kinetikası kifayət qədər öyrənilməmişdir. Bunun əsas səbəbləri bərk cisimlərdə polimorf çevirmələrə müxtəlif faktorların, o cümlədən kristalın ölçülərinin, defektlilik dərəcəsinin, böyümə morfologiyasının, aşqarların və s. təsiridir. Bu çevirmələr bir modifikasiya daxilində digər modifikasiya kristalının rüseyminin yaranması və böyüməsi ilə baş verdiyindən burada müəyyən enerji sərf olunur. Başqa sözlə desək, polimorf çevirmənin baş verməsi üçün müəyyən aktivləşmə enerjisi tələb olunur ki, bu da quruluş yenidənqurulmasının xarakterindən və nə dərəcədə baş verməsindən asılıdır. Sürət ölçmələri prosesin aktivləşmə enerjisini qiymətləndirməyə və çevirmənin mexanizmini aydınlaşdırmağa imkan verir.

Onu da qeyd etmək ki, qələvi metalların nitrat birləşmələri və onların bərk məhlullarında polimorf çevirmələrin mexanizminin tədqiqi həm elmi, həm də böyük prak-

tiki əhəmiyyətə malikdir. Belə ki, alınan təcrübə nəticələri polimorf çevirmələrin quruluş aspektindən bitkin nəzəriyyənin verilməsində faydalı ola bilər. Eyni zamanda, tədqiq olunan maddələr partladıcı obyektlərdə, pirotexnikada, dərman preparatları sənayesində və b. sahələrdə geniş tətbiq olunduğundan, alınan nəticələr praktik baxımdan əhəmiyyətlidir.

Otaq temperaturundan ərimə temperaturuna kimi kalium nitrat kristalında bir, rubidium nitratda isə üç polimorf çevirmə baş verir. Bu çevirmələr enantiotrop tiplidir. Kalium nitrat soyudulan zaman iki monotrop, III→I və I→II çevirməsi baş verə bilər. Apardığımız təcrübələr göstərmişdir ki, KNO_3 -də müşahidə olunan I-modifikasiya tədqiq etdiyimiz $K_{1-x}Rb_xNO_3$ kristallarında mövcud deyildir [1, 2]. Kalium və rubidium nitrat kristallarının kristalloqrafik məlumatları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Kalium və rubidium nitrat kristallarının kristalloqrafiyası

Maddə	Sinqoniya	Kristal qəfəsin parametrləri			Fəza qrupu	Mövcud olma temperatur intervalı T, K	Ədəbiyyat
		a, Å	b, Å	c, Å			
KNO_3	rombik	4.41	9.17	6.42	Pnma	300–400	3
	romboedrik	7.41	-	10.71	$R\bar{3}m$	400–610	4
		4.35	-	9.11	$R\bar{3}m$	383–397	5
$RbNO_3$	kubik	7.32	-	-	Fm3m	564–587	6
	romboedrik	5.48	-	10.71	R3m	492–564	7
	kubik	4.30	-	-	Pm3m	437–492	8
	triqonal	10.48	-	7.45	P3 ₁ m	<437	9

Burada $\Delta T=T_{cev}-T_0$ olub, T_{cev} -çevirmə, T_0 isə II və III modifikasiya kristalları arasında tarazlıq temperaturudur. Empirik ifadəyə daxil olan a, b, c sabitlərinin qiymətləri cədvəl 2-də verilmişdir...

Cədvəl 2.

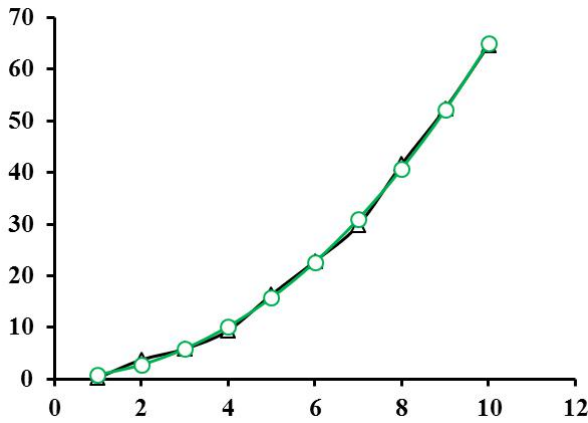
Empirik düstura daxil olan a, b, c sabitlərinin qiymətləri

Maddə	Çevirmə	Sabitlər		
		a, dər ⁻¹	b, dər ⁻²	c, dər ⁻³
$K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$	II→III	-0,1482	0,5575	-0,01013
$K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$	II→III	-0,40098	0,671	0,001935
$K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$	II→III	0,0319	0,5163	0,0102

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) MONOKRİSTALLARINDA II→III POLİMORF ÇEVİLMƏNİN KİNETİKASI

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) monokristallarının II-modifikasiyası otaq temperaturunda KNO_3 və $RbNO_3$ -ün distillə olunmuş suda həll olunmuş məhlulundan izotermik kristallaşma üsulu ilə alınmışdır. Alınan nümunələr müstəvi lövhə və iynəvari formada olmuşdur. Təcrübə zamanı $1 \times 0,5 \times 10$ mm ölçülü iynəvari kristallardan istifadə edilmişdir. İynənin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətdə olmuşdur.

Təcrübələr qızdırıcı ilə təmin olunmuş МИН-8 mikroskopunda [10]-da verilən üsulla aparılmışdır. Həmin üsul kristalın eyni [hkl] üzündə ölçmələri aparmağa imkan verir. Temperatur ölçmələri ucu kristalın səthinə toxunan termocüt vasitəsi ilə aparılmış və temperatur ölçmələrinin dəqiqliyi 373K-də $\pm 1K$ olmuşdur.



Şəkil 1. $K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$ kristalında $v=f(\Delta T)$ asılılıq qrafiki Δ -təcrübə nəticələri, O-empirik düsturdan hesablanan nəticələr.

Hər tərkibin altı nümunəsində ölçmələr aparılaraq alınan nəticələr "MATLAB" proqramı ilə işlənmiş və

II→III çevirmə zamanı $v=f(\Delta T)$ asılılığı üçün aşağıdakı empirik münasibət müəyyən edilmişdir:

$$v = a\Delta T + b\Delta T^2 + c\Delta T^3$$

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) kristallarında II→III polimorf çevirmələri zamanı III-modifikasiya kristallarının böyümə sürətinin temperatur asılılığı üçün alınan nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir. Cədvəl 3-dən göründüyü kimi hər üç nümunədə temperatur artdıqca, II→III çevirmənin sürəti artır. $v=f(\Delta T)$ asılılığı hər üç nümunə üçün eyni xarakterli olduğundan şəkil 1-də yalnız bir kristal üçün ($K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$) həmin asılılıq qrafik olaraq verilmişdir. Şəkil 1-dən göründüyü kimi təcrübədən və empirik düsturdan alınan nəticələr bir-birilə yaxşı uzlaşır. Digər tərəfdən cədvəl 3-dən görünür ki, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II→III çevirmə sürətinin artmasına səbəb olur. Doğrudan da, $\Delta T=10K$ temperaturda KNO_3 -də II→III çevirmə sürəti

$$4,68 \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san} \text{ olduğu halda, } K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3\text{-də}$$

$$63,982 \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}, K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3\text{-də } 64,87 \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san},$$

$$K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3\text{-də } 64,725 \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san} \text{ -dir. Başqa sözlə}$$

desək, KNO_3 -də K^+ ionlarının Rb^+ ionları ilə qismən əvəz olunması II→III çevirmə sürətinin ~ 14 dəfə artmasına səbəb olur.

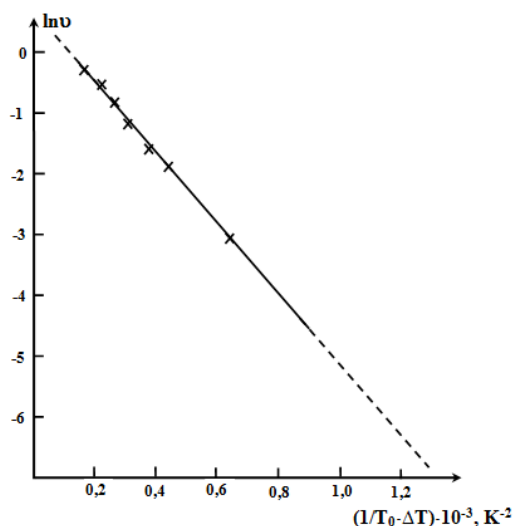
Alınan nəticələr maye fazadan kristal böyüməsi üçün verilən bir sıra tənliklərlə yoxlanılmış və M. Følmerin ikiölçülü kristallaşma üçün verdiyi tənliklə yaxşı uzlaşmışdır [11]:

$$v = \kappa_1 \exp\left(-\frac{\kappa_2}{T}\right) \left(-\frac{\kappa_3}{T_0 \Delta T}\right)$$

Cədvəl 3.

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) kristallarında sürət ölçmələrindən alınan nəticələr.

$\Delta T, K$	$x=0,015$			$x=0,035$			$x=0,045$		
	T_0, K	$\bar{v}_{tac} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\bar{v}_{hes} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	T_0, K	$\bar{v}_{tac} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\bar{v}_{hes} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	T_0, K	$\bar{v}_{tac} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$	$\bar{v}_{hes} \cdot 10^{-2} \frac{sm}{san}$
1	455±1	0,182	0,419	452±1	0,580	0,263	450±1	0,230	0,845
2		2,840	2,015		2,180	1,881		3,742	2,785
3		4,422	4,846		4,590	4,862		5,850	5,879
4		8,282	8,976		8,780	9,221		9,412	10,189
5		15,740	14,463		15,632	14,968		16,380	15,777
6		21,140	21,369		21,880	22,115		22,842	22,703
7		28,146	29,755		29,720	30,674		29,852	31,030
8		40,780	39,681		41,980	40,656		41,640	40,817
9		51,672	51,208		51,682	52,073		52,418	52,126
10		63,982	64,398		64,870	64,937		64,725	65,019



Şəkil 2. $K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$ kristalında II→III çevrilməsi üçün $\ln(v) \sim f(1/T_0 \Delta T)$ asılılığının qrafiki.

Maye fazadan kristal böyüməsi üçün alınan bu tənliyi bərk fazadan kristal böyüməsinə tətbiq etdikdə k_2 -molekulların ana kristaldan yeni böyüyən kristal səthinə keçməsi üçün lazım olan enerji həddini nəzərə alan sabit

$\frac{E}{R}$ olub, $\frac{E}{R}$ -ə bərabərdir. Burada E , 1mola düşən aktivləşmə

enerjisi, R -universal qaz sabitidir. Tənlikdə T_0 -qarşılıqlı çevrilən modifikasiya kristalları arasındakı tarazlıq temperaturu, ΔT -temperatur yubanması, d -kristal qəfəsində atomlararası məsafə, B -ana kristaldan böyüyən

kristal səthinə keçən molekulların sayı, k_3 -iki ölçülü kristal rüseyminin yaranmasına sərf olunan enerjidir.

$$\text{Tədqiq olunan nümunələr üçün } \ln v = f\left(\frac{1}{T_0 \Delta T}\right)$$

asılılığı düz xətt verir. Şəkil 2-də həmin asılılıq yalnız bir nümunə, $K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$ üçün verilmişdir (şəkil 2).

Düz xəttin meylinə görə k_2 və k_3 hesablanmış və $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) kristallarında II→III çevrilmənin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Alınan nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4.

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) bərk məhlul kristalları üçün II→III çevrilməsində k_2, k_3 əmsallarının və aktivləşmə enerjisinin qiymətləri.

Tərkib	$k_2, dər$		Aktivləşmə enerjisi $E, k C/mol$
$K_{0,985}Rb_{0,015}NO_3$	12467	4855	103,6
$K_{0,965}Rb_{0,035}NO_3$	12130	5320,8	100,8
$K_{0,955}Rb_{0,045}NO_3$	12224	4475,5	101,59

Cədvəl 4-dən göründüyü kimi KNO_3 -də K^{+1} ionlarının Rb^{+1} ionları ilə qismən əvəz olunması II→III polimorf çevrilmənin aktivləşmə enerjisinin artmasına səbəb olur. Müqayisə üçün qeyd edək ki, KNO_3 üçün II→III

çevrilmənin aktivləşmə enerjisi $97,8 \frac{kC}{mol}$ -dur.

[1] Ю.Г.Асədov, В.И.Насиров. Кристаллография. 1970, т.15, №6, с.1204.
 [2] V.İ.Nəsirov, R.B.Bayramov, E.V.Nəsirov. Fizikanın müasir problemləri VIII Res.kon. mater. 24-25 dekabr, Bakı. 2014. s.213
 [3] D.A.Edward. Z. Kristallogr., 1943, v.80. p.154.
 [4] P.E.Tahvonen. Ann. Acad. Sci. Fennic., ser. A., 1947. v.44. p.20.
 [5] P.W.Bridgman. Pros. Ammer. Acad., Arts., 1916. v.52. p.57.
 [6] R.N.Brown, A.C.McLaren. Acad. Cryst., 1962, v.15, p.997.

[7] M.Shamsuzzona, B.Wlucas. Can. J. Chem., 1988, v.66, p.819.
 [8] R.N.Brown, A.C.McLaren. Proc. Roy. A, 1962, v.266, p.329.
 [9] L.Pauling, J.Z.Sherman. J. Chem. Phys. 1966, v.42, p.1318
 [10] Ю.Г.Асədov, В.И.Насиров. Кристаллография, 1972. т.17. № 5. с.991.
 [11] M.G.Volmer. Kinetic der Phasen. Dresden and Leipzig, 1934, v.3, p.38.

V.İ.Nasırov, R.B.Bairamov, E.V.Nasırov

KINETICS OF THE POLIMORPHIC TRANSITION II→III IN $K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) SINGLE CRYSTALS

$K_{1-x}Rb_xNO_3$ ($x=0,015; 0,035; 0,045$) single crystals are obtained by the method of isothermic crystallization. The polymorphic transition II→III velocity is measured by the optical microscopy method. The following empiric dependence between v and ΔT : $v = a\Delta T + b\Delta T^2 + c\Delta T^3$, where $\Delta T = T_{np} - T_0$, T_{np} is thermal critical point, T_0 is temperature of phase balance, a, b, c – crystal lattice parameters, is established. The process activation energy is calculated on the base of the obtained data.

В.И.Насиров, Р.Б.Байрамов, Е.В.Насиров

**КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ II→III В МОНОКРИСТАЛЛАХ
K_{1-x}Rb_xNO₃ (x=0,015; 0,035; 0,045)**

Методом изотермической кристаллизации получены монокристаллы K_{1-x}Rb_xNO₃ (x=0,015; 0,035; 0,045). Методом оптической микроскопии измерена скорость полиморфных превращений II→III и установлена следующая эмпирическая зависимость между ν и ΔT : $\nu = a\Delta T + b\Delta T^2 + c\Delta T^3$, где $\Delta T = T_{np} - T_0$; T_{np} -температура превращения, T_0 -температура равновесия фаз, a , b , c – параметры кристаллической решетки. На основе полученных данных вычислена энергия активации процесса.

Qəbul olunma tarixi: 12.09.2016