

K_{0.985}Na_{0.15}NO₃ KRİSTALINDA MONOKRİSTAL→MONOKRİSTAL ÇEVRİLMƏ**A.F. KAZIMOVA¹, V.İ. NƏSİROV², R.B. BAYRAMOV³**¹*Elm və Təhsil Nazirliyi, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,**Az-1073, Bakı, H. Cavid prospekti 131*²*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti*³*Bakı Mühəndislik Universiteti**E-mail: aygun-kazimova-1981@mail.ru*

Təqdim olunan işdə KNO₃ və NaNO₃-un suda məhlulundan K_{0.985}Na_{0.15}NO₃ kristalları yetişdirilmiş, rentgenoqrafik və DSK üsulları ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, KNO₃-də K⁺ ionlarının Na⁺ ionları ilə qismən izomorf əvəz olunması alınan nümunədə çevrilmənin sayına və temperaturuna təsir etmir.

Açar sözlər. Polimorfizm, izomorf əvəzləmə, çevrilmə temperaturu, modifikasiya, laueqram, difraktoqram.

DOI: 10.70784/azip.2.2024310

GİRİŞ

Polimorf çevrilmələrin mexanizmini araşdırmaq üçün bu çevrilmələr zamanı yeni kristal böyüməsinin morfolojiyasını, qarşılıqlı çevrilmə modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrini, habelə prosesin kinetikasını tədqiq etmək lazımdır. Bu baxımdan optik şəffaf kristallardan tədqiqat obyektini kimi istifadə etmək əlverişlidir [1]. Qələvi metalların nitrat birləşmələri bu qəbildən maddələr olub, onlarda quruluş çevrilmələrinin tədqiqinə çoxsaylı tədqiqat işləri həsr olunmuş və alınan nəticələrin xülasəsi [2]-də öz əksini tapmışdır.

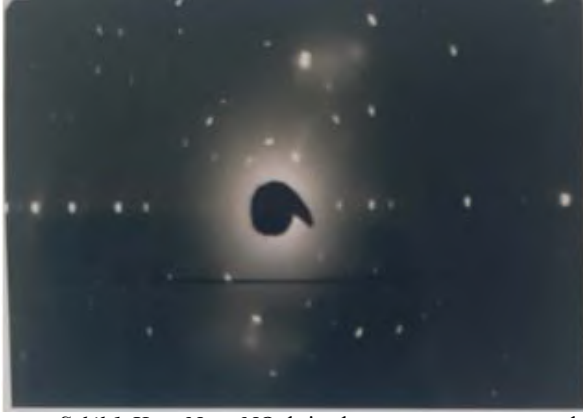
Tədqiq olunan maddələr içərisində KNO₃ kristalında polimorf çevrilmələr bir sıra fiziki hadisələrlə daha zəngin olub, böyük elmi-praktiki əhəmiyyətə malikdir. Məhz bu kristalda ilk dəfə polimorf çevrilmələr zamanı ritmik böyümə [3], qarşılıqlı çevrilən modifikasiyalar arasında kristalloqrafik istiqamət əlaqələrinin saxlanması, $\alpha \leftrightarrow \beta$ çevrilmələr zamanı böyümə sürətinin ossilyasiyası və s. müşahidə edilmişdir [4]. Bizcə, KNO₃ kristalında K⁺ ionlarının digər qələvi metal atomları ilə qismən əvəz olunmasının həmin hadisələrə və polimorf çevrilmənin xarakterinə təsirinin öyrənilməsi böyük elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Məhz buna görə də, KNO₃-də K⁺ ionlarının Rb⁺, Cs⁺ ionları, habelə RbNO₃-də Rb⁺ ionlarının Cs⁺ ionları ilə qismən izomorf əvəz olunması nəticəsində alınan kristallarda tərkibimizdən bir sıra tədqiqat işləri aparılmışdır [5-7]. Təqdim olunan bu iş həmin işlərin davamı olub, KNO₃-də K⁺ ionlarının Na⁺ ionları ilə qismən əvəz olunmasından alınan K_{0.985}Na_{0.15}NO₃ kristalında polimorf çevrilmənin xarakterinə təsirinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur.

Məlumdur ki, KNO₃ otaq temperaturunda Pnma simmetriyalı araqonit quruluşa malikdir (II-faza) [8]. Kristal qızdırılarkən ~130°C temperaturda R3c simmetriyalı kalsitə yaxın quruluşa çevrilir (III-faza). Nümunə soyudularkən çox böyük sürətlə III→II çevrilməsi baş verir. Beləliklə, görüldüyü kimi, II↔III çevrilməsi enantiotropiyə xarakterlidir. Lakin III-modifikasiya soyudularkən bir çox hallarda iki monotrop çevrilmə müşahidə olunur [9]. T≈124°C-də III-faza R3m simmetriyalı yeni quruluşa çevrilə bilər (I-faza). Yalnız T≈110°C temperaturda I→II çevrilməsi baş verir. [10]-

a görə NaNO₃ T=298K temperaturunda qəfəs parametrləri: a=5.069Å, c=16.82Å, fəza qrupu R3-c olan romboedrik qəfəsə malikdir. T=563K temperaturda bu kristal qəfəsin parametrləri: a=5.089Å, c=8.668Å və fəza qrupu R3-m olan digər romboedrik qəfəsə çevrilir. (KNO₃)_{1-x}(NaNO₃)_x (x=0.025;0.035;0.1) bərk məhlullarında dielektrik nüfuzluğunun temperatur asılılığı öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, KNO₃-ün seqnetoelektrik III-fazası nümunə qızdırıldıqda müşahidə oluna bilər [11]. Bununla yanaşı K_{1-x}Na_xNO₃ və Na_{1-x}K_xNO₃-kristallarında dielektrik ölçümləri aparılmışdır [12, 13].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

K_{1-x}Na_xNO₃ monokristalları məhluldan izotermik kristallaşma üsulu ilə yetişdirilmişdir. Bu məqsədlə lazımı nisbətdə "ЧДА" markalı KNO₃, "ХЧ" markalı NaNO₃ götürülmüş, distillə olunmuş suda məhlulunda izotermik kristallaşma üsulu ilə monokristallar alınmışdır. Nümunələr müstəvi lövhə (1×2×10mm ölçülü) və iynəvari şəkildə alınmışdır. Rentgen tədqiqatları göstərmişdir ki, iynənin boyu [001] kristalloqrafik istiqamətindədir. Onu da qeyd edək ki, alınan nümunələr müxtəlif formalarda və ölçülərdə ola bilər. İşdə rentgenoqrafik təcrübələr Bruker firmasının ADVANCE D8 difraktometrində aparılmışdır. Laue çəkilişi zamanı PKB rentgen kamerasından istifadə olunmuşdur. Rentgen difraktometrində tədqiqatlar CuK_α (λ=1.54051Å) şüalanmada 40 kV, 40mA rejimdə otaq temperaturunda 10° ≤ 2θ ≤ 90° bucaq intervalında aparılmışdır. Difraksiya əks olunmalarının indekslənməsi və işlənməsi zamanı TOPAS və EVA proqramlarından istifadə olunmuşdur. Diferensial skanlayıcı kalorimetriya (DSK) təcrübələri 20-320°C temperatur intervalında STA 3000 Sinxron Termal Analiz (Synchronous Thermal Analyzer) qurğusunda 5°C/dəq qızdırılma sürətilə yerinə yetirilmişdir. Təcrübələr aluminium (Al) küveytlərdən istifadə olunaraq azot nümunələrdə yerinə yetirilmişdir. Təqdim olunan işdə təcrübələr iki mərhələdə aparılmışdır. Birinci mərhələdə alınan nümunənin otaq temperaturunda laueqramı çəkilmişdir (şəkil 1).

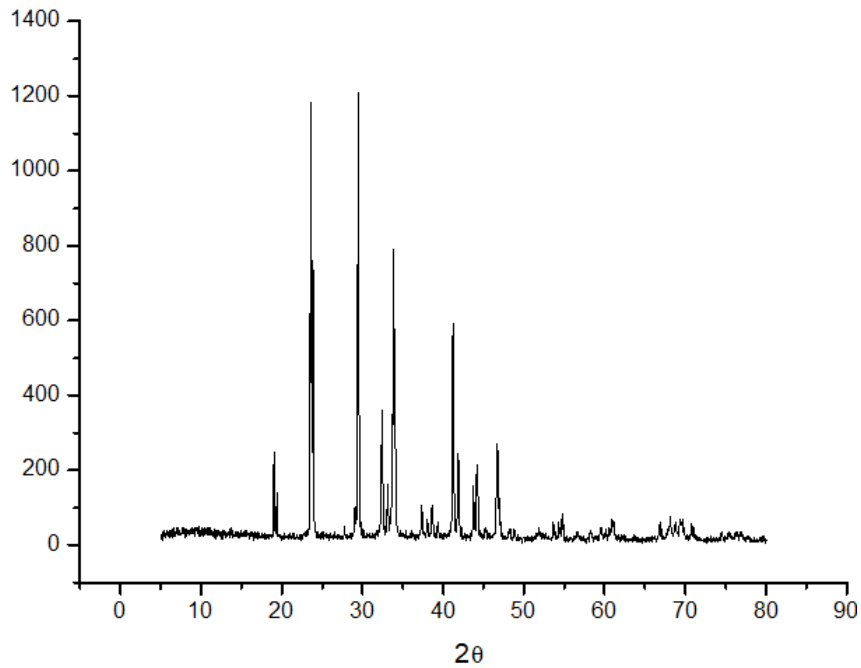


Şəkil 1. $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ kristalının otaq temperaturunda çəkilmiş laueqramı.

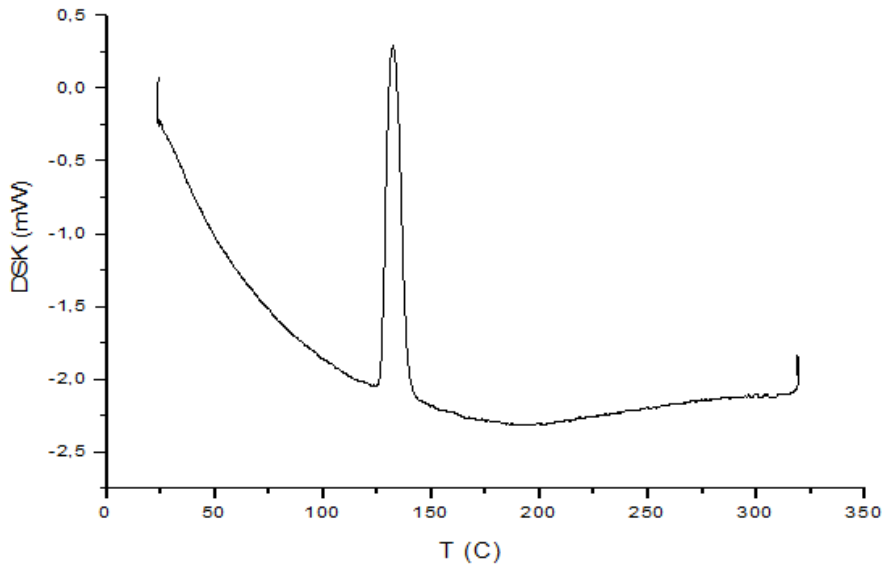
Şəkildən görüldüyü kimi məhluldan alınan nümunə monokristaldır.

Alınan monokristallar ovuntu şəkilinə salınaraq ADVANCE D8 difraktometrində otaq temperaturunda CuK_{α} ($\lambda=1.54051\text{\AA}$) şüalanmada, $10^{\circ}\leq 2\theta\leq 80^{\circ}$ bucaq intervalında 40 kV, 40mA rejimdə çəkilişlər aparılmışdır. Difraktoqramda müşahidə olunan difraksiya əks olunmaları parametrləri: $a=6.4243\text{\AA}$, $b=5.4122\text{\AA}$, $c=9.1561\text{\AA}$, fəza qrupu Pmcn olan rombik qəfəsdə indeksləşmişdir (şəkil 2).

Təcrübələrin növbəti mərhələsində DCK ölçüləri aparılmışdır. Təcrübələr zamanı $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ kristalının difraktoqramında yalnız bir endoeffekt müşahidə olunmuşdur. Həmin endoeffektlərin mərkəzi $128.5^{\circ}C$ – temperaturda müşahidə edilir (şəkil 3). Bu endoeffektin entalpiyası üçün $18.57C/q$ alınmışdır.



Şəkil 2. $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ kristalından otaq temperaturunda çəkilmiş difraktoqram.



Şəkil 3. $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ kristalından qızdırılma zamanı alınan derivatoqram.



Şəkil 4. $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ kristalının $T=135^\circ C$ temperaturda laueqramı

Nəzərdən keçirdiyimiz DTA əyrisində müşahidə olunan endotermik effektkristal quruluşunun dəyişməsilə izah oluna bilər. Doğrudan da məhluldan alınmış kristalın laueqramını otaq temperaturunda aldıqdan sonra, kristalın qaniometrik başlıqda vəziyyətini dəyişmədən temperaturunu $135^\circ C$ -ə qaldıraraq bir də çəkiliş apararaqla əmin olundu ki, tədqiq olunan nümunələrdə quruluş çevrilməsi baş verir və bu, monokristal→monokristal tiplidir (şəkil 4).

Beləliklə, təcrübi nəticələrin təhlili göstərir ki, KNO_3 kristalında K^+ ionlarının Na^+ ionları ilə qismən əvəz olunması alınan kristalda quruluş çevrilmələrinin sayına, eləcə də çevrilmə temperaturuna nəzərə cəsarəcaq təsir göstərmir.

- [1] *A.M.Китайгородский, Ю.В.Мнюх, Ю.Г.Асадов.* Докл.АН СССР, 1963, т.48, № 5, стр.1065-1068.
- [2] *В.И.Насиров.* Полиморфизм в оптически прозрачных кристалла. Баку, 1997, стр.166.
- [3] *Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров.* Докл.АН СССР. 1970, т. 191, № 6, стр.128.
- [4] *Ю.Г.Асадов, В.И.Насиров.* Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 5, с. 991-994.
- [5] *A.F. Həziyeva.* Fəlsəfə doktoru dissertasiyası, Bakı, 2012.
- [6] *V.I.Nəsirov, R.B.Bayramov, A.F.Həziyeva.* Fizikanın aktual problemləri Beyməlxalq konfransı. Bakı, BDU, 2013 səh.145-147.
- [7] *В.И.Насиров, А.Ф.Хазиева, Ю.Г.Асадов, А.С.Амиров.* Докл. АН Азерб., 2011, № 2, стр.33-38.
- [8] *P.E.Tahvonen.* X-ray investigation of molecular rotation in potassium nitrate crystals. Ann.Acad.Sic.Fennicae, 1947. № 44, p.20.
- [9] *P.N.Brigman.* Proc. Ann. Acad. 51, 579, 1918.
- [10] *N. Trappeniens.* Le principe des etatscorrespondants et les diagrammes d'etat du tetrachlorure et du tetrabromure de carbone: Bruxelles: 1952. p. 92.
- [11] *H.Jendoubi, D.Hellali, H.Zamali, et al.* The phase diagram of KNO_3 - $RbNO_3$ Journal Therm. Analy. Cal., 2013. V. 111, № 1, pp.877-883.
- [12] *А.Ю.Милинский, Ю.О. Иванюк, С.В.Барышникова.* Физика и Электроника, 2012. Т.14, № 4, с.141-147.
- [13] *Y.Asao, J.Jukusi, A.Rinjiro, et al.* The electrical resistivities of $NaNO_3$ and KNO_3 crystals. Tokio: J. Phys. Soc. Japan, 1962. v.17, № 3, p. 442-446.

A.F. Kazimova, V.I. Nasirov, R.B. Bairamov

SINGLE CRYSTAL-SINGLE CRYSTAL TRANSFORMATION IN $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ CRYSTAL

In the presented work, $K_{0.985}Na_{0.15}NO_3$ crystals were grown from the solution of KNO_3 and $NaNO_3$ in water and studied by X-ray and DSC methods. It was determined that partial isomorphous replacement of K^+ ions with Na^+ ions in KNO_3 does not affect the degree and temperature of transformation in the obtained sample.

Qəbul olunma tarixi: 29.07.2024