

## K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub> KRİSTALINDA II↔I FAZA ÇEVİRİLMƏLƏRİ ZAMANI KRİSTAL BÖYÜMƏSİNİN MORFOLOGİYASI

R.B. BAYRAMLI<sup>1,\*</sup>, E.V. NƏSİROV<sup>2</sup>, İ.M. MƏHƏRRƏMOV<sup>3</sup>  
Ü.F. BAYRAMLI<sup>4</sup>, V.İ. NƏSİROV<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Bakı Mühəndislik Universiteti, AZ-0101, Azərbaycan, Abşeron, H. Əliyev pr. 120.

<sup>2</sup>H. Əliyev adına Hərbi İnstitut, AZ-1018, Azərbaycan, Bakı, P. Həşimov pr. 9a.

<sup>3</sup>Hərbi Elmi Tədqiqat İnstitutu, AZ-1065, Azərbaycan, Bakı, Ş. Mehdiyev pr. 136.

<sup>4</sup>Bakı Hərbi Kolleç, AZ-1000, Azərbaycan, Bakı, Ş. Mehdiyev pr. 76.

<sup>5</sup>Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti, AZ-1000, Azərbaycan, Bakı, Ü. Hacıbəyli pr. 68.

\*E-mail: [rabayramov@beu.edu.az](mailto:rabayramov@beu.edu.az), tel.: +994 (12) 349 99 66/67

İzotermik kristallaşma üsulu ilə suda məhluldan K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub> monokristalları yetişdirilmiş və optik mikroskop vasitəsilə II↔I polimorf çevrilmələr zamanı II və I modifikasiya kristallarının böyümə morfolojiyası tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan kristallarda quruluş çevrilmələri enantiotrop olub, monokristal-monokristal tiplidir və II və I-modifikasiyalar arasındakı tarazlıq temperaturu  $T=455\pm 0,5$ K-dir.

**Açar sözlər:** Modifikasiya, kristal böyüməsi, morfolojiya, kristalloqrafik istiqamət əlaqələri, tarazlıq temperaturu  
**DOI:**10.70784/azip.2.2024415

### GİRİŞ

Qələvi metalların nitrat birləşmələrində polimorf çevrilmələrin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi təkcə elmi deyil, həm də böyük praktiki maraq doğurur. Belə ki, bu maddələr polimorfizmə malik maddələrin monokristalların alınması texnologiyası məsələləri ilə sıx bağlıdır. Bundan əlavə, kalium nitrat və rubidium nitrat pirotexnikada, dərman preparatlarının istehsalında, eləcə də bərk raket yanacağında geniş istifadə olunur. Kalium duzlarından çevirici qurğuların, yaddaş elementlərinin və radiasiya istilik ötürücü qurğuların istehsalında istifadə olunur [1].

Təqdim olunan iş K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub> monokristalında polimorf çevrilmələrin öyrənilməsinə və K<sup>+</sup> ionlarının Rb<sup>+</sup> ionları ilə qismən əvəzlənməsinin bu prosesə təsirinin aydınlaşdırılmasına həsr edilmişdir. Tədqiq olunan bərk məhlullarda ayrı-ayrı fazaların kristal quruluşları və temperatur çevrilmələri əvvəllər öyrənilməmişdir.

Məlumdur ki, kalium nitrat otaq temperaturunda parametrləri  $a = 5,414$  Å,  $b = 9,164$  Å,  $c = 6,431$  Å və fəza qrupu Pmcn olan rombik qəfəsə malikdir [2].  $T > 403$  K temperaturda bu II modifikasiya parametrləri  $a = 5,42$  Å,  $c = 19,41$  Å və fəza qrupu R-3m simmetriyalı romboedrik I modifikasiyasına çevrilir [3].

II → I çevrilməsi enantiotropdur. Lakin nümunə soyudulan zaman bəzən iki monotrop çevrilmə müşahidə olunur. ~397 K-yə yaxın temperaturda I modifikasiya R3m simmetriyalı yeni rombedrik III modifikasiyaya çevrilə bilər və daha sonra ~383 K-da bu modifikasiya II modifikasiyaya çevrilir [4].

Otaq temperaturundan ərimə temperaturuna qədər rubidium nitratda üç polimorf çevrilmə baş verir. Otaq temperaturunda rubidium nitratın IV modifikasiyası parametrləri  $a = 10,48$  Å,  $c = 7,45$  Å olan triqonal qəfəsə malik olub fəza qrupu R3<sub>1</sub>m-dir [2, 5, 6, 7].  $T > 437$  K temperaturda bu modifikasiya  $a = 4,30$  Å, parametrləri

kub kristal qəfəsli, Rm3m simmetriyalı III modifikasiyaya çevrilir [8, 9, 10].  $T > 492$  K temperaturda III → II çevrilmə baş verir və kub qəfəs parametrləri  $a = 5,48$  Å,  $c = 10,71$  Å və fəza qrupu R3m olan rombedrik qəfəsə çevrilir [11].

$T > 564$  K temperaturda II modifikasiya kristal qəfəs parametri  $a = 7,32$  Å, fəza qrupu Fm3m olan kubik modifikasiyaya çevrilir [2, 9, 12]

### TƏCRÜBİ HİSSƏ

K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub> monokristalları otaq temperaturunda izotermik kristallaşma yolu ilə, lazımi miqdarda götürülmüş KNO<sub>3</sub> və RbNO<sub>3</sub>-ün destillə olunmuş suda məhlulundan alınmışdır. Alınmış kristalların mükəmməlliyini və saflığını təmin etmək üçün alınan kristallar təkrar kristallaşmaya məruz qoyulmuşdur. Orta ölçüsü  $1 \times 0,5 \times 10$  mm<sup>3</sup> olan yaxşı üzlənmiş kristallar alınmışdır. Alınan nümunələr əsasən iynəvari və müstəvi lövhə şəkilli olmuşdur. İynəvari kristalların boyu, əsasən, [001] kristalloqrafik istiqamətində yönəlmişdir.

Xüsusi qızdırıcı ilə təchiz edilmiş MIN-8 markalı optik polarizasiya mikroskopundan istifadə edərək, morfoloji tədqiqatlar, yəni polimorf çevrilmələr zamanı kristal böyüməsinin vizual müşahidəsi aparılmışdır [13]. Bu müşahidələr Levenhuk C310 NK kinokamerasından istifadə etməklə aparılan təcrübələr kompüter vasitəsilə qeydə alınmışdır. Kristalın temperaturu ucu birbaşa nümunənin səthinə toxunan termocütlə ölçülmüş, ölçmələrin dəqiqliyi 100°C-də  $\pm 0,5$  olmuşdur.

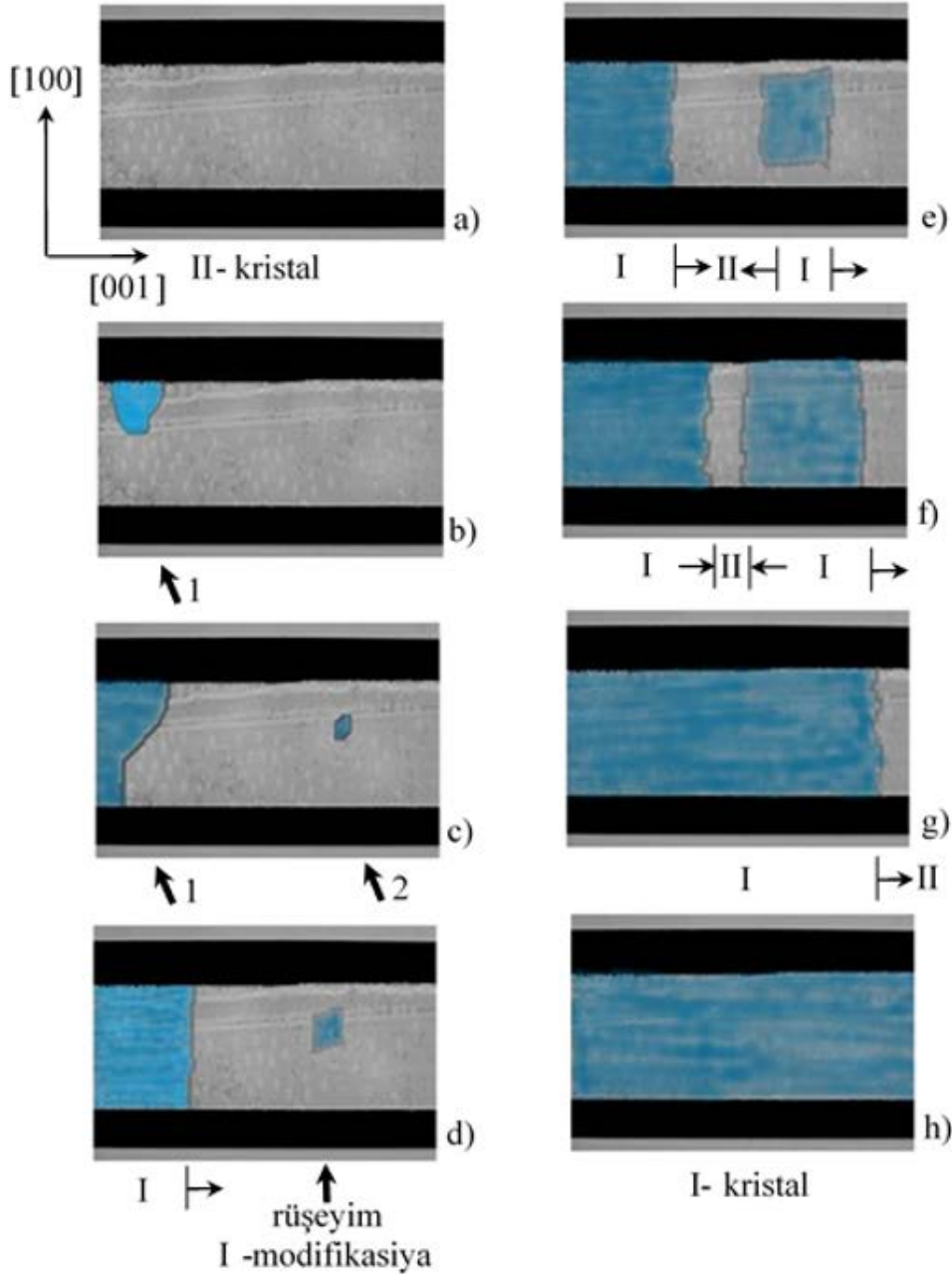
İlk növbədə kristalda II və I modifikasiyaları arasında  $T_0 = (455 \pm 0,5)$  K-yə bərabər olan tarazlıq temperaturu təyin olunmuşdur. Optik polarizasiya mikroskopunda müşahidələr göstərir ki, tədqiq olunan kristalda  $T_{\text{çev.}} > T_0$  temperaturda II → I polimorf çevrilmə baş verir, burada  $T_{\text{çev.}}$  - çevrilmə temperaturu,  $T_0$  fazaların tarazlıq temperaturudur. Aparılan tədqiqatlar göstərmişdir ki,  $\Delta T = T_{\text{çev.}} - T_0$  temperaturlar fərqi ana kristalın mükəmməlliyindən və ilkin halından asılıdır [14,15]. II və

I modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturundan maksimum kənarlaşma  $\Delta T \sim 2$  K olmuşdur.

Kristal qızdırdıqda ana kristal (II modifikasiya) daxilində  $T_{\text{çev.}} > T_0$  temperaturda I-modifikasiya kristalının rüşeymi yaranır və ana kristalın [100] istiqamətində çox sürətlə böyüyür və bu istiqamətdə böyümə dayandıqda, yəni ana kristalın digər sərhəddinə çatdıqda I modifikasiya kristalının [001] istiqamətində hər iki tərəfdən kiçik sürətlə böyüməyə başlayır (şəkil 1). Sabit

temperatur şəraitində [100] istiqamətində I modifikasiya kristalının böyümə sürəti [100] istiqamətində [001] istiqamətindəkindən daha böyükdür, yəni.  $\vartheta_{[100]} \gg \vartheta_{[001]}$  - dir.

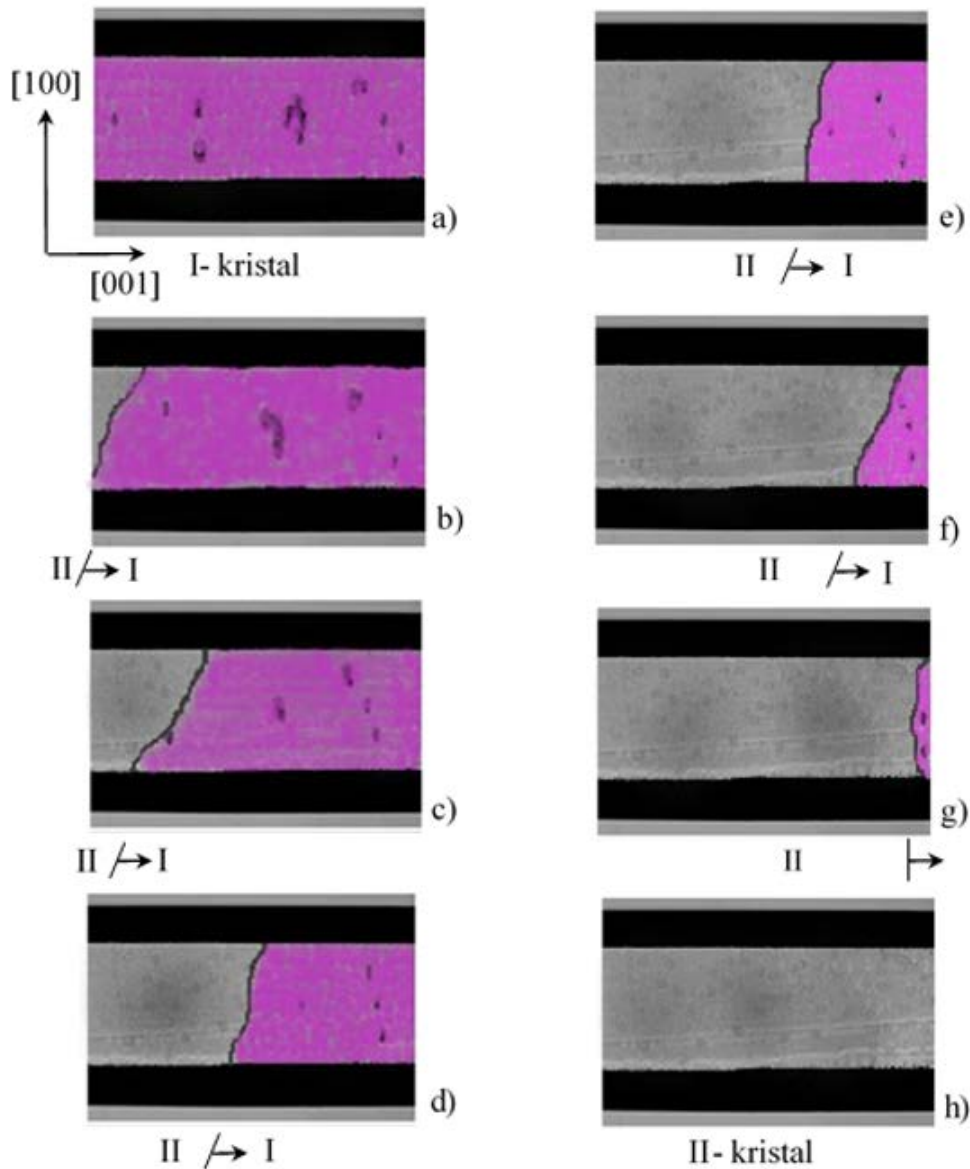
Başqa bir halda, tədqiq olunan kristalda II  $\rightarrow$  I çevrilmə prosesi I-modifikasiyanın iki kristal rüşeyminin yaranması və böyüməsi ilə baş verir (şəkil 1 rüşeymlər ox ilə göstərilmişdir).



Şəkil 1.  $K_{0.945}Rb_{0.55}NO_3$ -də II  $\rightarrow$  I-çevrilməsi zamanı I kristalın iki rüşeymlə əmələ gəlməsini və böyüməsini əks etdirən optik mikrofotografiyalar. a – II-ana kristal, b – I-modifikasiyanın birinci rüşeyminin yaranışı– c, d ikinci rüşeymin əmələ gəlməsi və böyüməsi. f– g – çevrilmə prosesi, h – tam II  $\rightarrow$  I çevrilmədən sonra I -kristal (yüksək temperaturda) (böyütmə  $\times 90$ dəfə).

I –modifikasiya kristalı 453 K-a qədər soyudulduqda I  $\rightarrow$  II çevrilməsi baş verir. II modifikasiyanın rüşeyimi də əvvəlcə ana kristalın [100] istiqamətində

böyüyür və ana kristalın digər sərhəddinə çatdıqdan sonra çevrilmə prosesi ana kristalın [001] kristalloqrafik istiqaməti boyunca davam edir (şəkil 2).



Şəkil 2. Ana kristal daxilində I → II çevrilmə zamanı II – kristalın əmələ gəlməsini və böyüməsini əks etdirən optik mikroqrafiyalar. a – I (yüksək temperaturda) ana kristal, b – II – modifikasiya rüşeyiminin əmələ gəlməsi, c – g – I → II çevrilmə prosesi, h – II – modifikasiya kristalı, tam I → II çevrilmədən sonra II- kristalı (otaq temperaturunda) (böyütmə  $\times 90$  dəfə).

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, II və I fazaları ayıran sərhəd II → I çevrilmə zamanı olduğu kimi düzxətli formaya malik deyil. Çoxsaylı  $K_{0.945}Rb_{0.055}NO_3$  nümunələrində aparılan təcrübələr göstərir ki, kalium nitratda I və II modifikasiyalar arasında mövcud olan romb edrik III-modifikasiya baxılan kristalda aşkar edilmir.

## NƏTİCƏ

Beləliklə, təcrübi olaraq müəyyən edilmişdir ki,  $K_{0.945}Rb_{0.055}NO_3$  kristallarında polimorf çevrilmələr enantiotrop xarakter daşıyır və II ↔ I çevrilmələr zamanı I və II modifikasiya kristallarının yaranması ana

kristal daxilində yeni kristalın rüşeyminin əmələ gəlməsi və böyüməsilə baş verir.

Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, I və II modifikasiyalar arasında aralıq modifikasiya yoxdur. II → I çevrilməsi zamanı kalium nitrat kristallarında aşkar olunan aralıq modifikasiya və kristalının ritmik böyüməsi [16, 17, 18] bu halda aşkar edilmir. Polimorf çevrilmələr monokristal-monokristal tipli olub,  $K^+$  ionlarının  $Rb^+$  ionları ilə qismən əvəzlənməsi II və I modifikasiyalar arasında tarazlıq temperaturunun təxminən 55 K artmasına səbəb olur.

[1] *E.П. Теслева/ "Исследование полиморфных превращений в ионно-молекулярных диэлектриках методами физической акустики и*

*теплофизики", Канд. Диссертация, Казан. 2006.*

[2] *C.N.R. Rao, B. Prakash, M. Natarajan. Washington: National Standard Reference Data*

- System-National Bureau of Standards. p. 48. 1975.
- [3] *J.K. Nimmo, B.W. Lucas.* Neutron Diffraction Determination of the Crystal Structure of  $\alpha$ -Phase Potassium Nitrate at 25 °C and 100 °C, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol 6 (№ 2), p. 211, 1973.
- [4] *J.K. Nimmo, B.W. Lucas.* The Crystal Structure of  $\gamma$ - and  $\beta$ -KNO<sub>3</sub> and the  $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$  Phase Transformations, *Acta Cryst. Sect. B*, vol B32 (№ 7), p. 1968. 1976.
- [5] *J. Pohl, D. Pohl and G. Adiwidjaja.* Phase transition in RbNO<sub>3</sub> at 346K and structure at 296, 372, 413 and 437K. *Acta Cryst. B*. v. 48, p. 160. 1992.
- [6] *M. Shamsuzzona, B.W. Lucas.* Structure (neutron) of phase-IV rubidium nitrate at 298 K and 403 K. *Acta Cryst. B*. v. 38, p. 2353, 1982.
- [7] *J.J. Liu, C.G. Duan, M.M. Ossowski, W.N. Mei, R.W. Smith and J.R. Hardy.* Molecular dynamics simulation of structural phase transitions in RbNO<sub>3</sub> and CsNO<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem*, v. 160, p. 222. 2001.
- [8] *M. Shamsuzzona, B.W. Lucas.* Polymorphs of rubidium nitrate and their crystallographic relationships. *Can. J. Chem.*, v. 66, p. 819, 1988.
- [9] *M. Ahtee, A.W. Hewat.* Structures of the high temperature phases of rubidium nitrate. *Phys. State. Solid.*, v. 58, p. 525. 1980.
- [10] *M. Shamsuzzona, B.W. Lucas.* Single-crystal (neutron) diffraction structure of III-rubidium nitrate. *Acta Cryst. C.*, v. 43, p. 385. 1987.
- [11] *Y. Shinnaka, S. Yamamoto.* X-ray study of orientational disorder in cubic RbNO<sub>3</sub>. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 50, p. 2091. 1981.
- [12] *Kangcheng Xu.* Application of Raman in phase equilibrium studies: the structures of substitutional solid solutions of KNO<sub>3</sub> by RbNO<sub>3</sub>. *J. Mat. Science*, v. 34, p. 3447. 1999.
- [13] *Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров.* Исследование кинетики полиморфного превращения в монокристаллах нитрата калия. Кристаллография. Том 17. Вып. 5, С. 991, 1972.
- [14] *В.И. Насиров.* Полиморфизм в оптически прозрачных кристаллах. 1997. Баку, с. 166.
- [15] *V.I. Nasirov, R.B. Bairamov, Y.G. Asadov, A.F. Haziyeva.* Single Crystal  $\leftrightarrow$  Single Crystal Polymorphic Transformations in K<sub>0.985</sub>Rb<sub>0.015</sub>NO<sub>3</sub>. *Crys. Reports*, v. 59, p. 1121. 2014.
- [16] *A.F. Haziyeva, V.I. Nasirov, Y.G. Asadov, Y.I. Aliyev and S.H. Jabarov.* Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>NO<sub>3</sub> (x = 0.025, 0.05, 0.1) single crystals and their high-temperature X-ray study. *Semiconductors*, v. 52. p. 713. 2018.
- [17] *V.I. Nasirov, R.B. Bairamov and E.V. Nasirov.* Morphology and Kinetics of Polymorphic Transformations in K<sub>0.965</sub>Rb<sub>0.035</sub>NO<sub>3</sub> Single Crystals. *Crystallography Reports*, v.60, № 7, p.1-5. 2015.
- [18] *V.I. Nasirov, R.B. Bairamov, E.V. Nasirov.* *J. Phys. Baku Eng. Univ.* 2017, v. 1, p. 186.

**R.B. Bayramli, E.V. Nasirov, İ.M. Maharramov, U.F. Bayramli, V.I. Nasirov**

#### **MORPHOLOGY OF CRYSTAL GROWTH DURING II $\leftrightarrow$ I PHASE TRANSFORMATIONS IN K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub> CRYSTAL**

Monocrystals of K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub> were grown by an isothermal crystallization method, from an aqueous solution, and the growth morphology of crystals of I and II modifications during transformations II  $\leftrightarrow$  I was studied. It is established that the structural transformations in the crystal under investigation are enantiotropic and the equilibrium temperature between modifications II and I is  $T = 455 \pm 0,5$  K

**Р. Б. Байрамлы, Э. В. Насиров, И.М.Магеррамов, У. Ф. Байрамлы, В. И. Насиров**

#### **МОРФОЛОГИЯ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ II $\leftrightarrow$ I В КРИСТАЛЛЕ K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub>**

Методом изотермической кристаллизации, из водного раствора, выращены монокристаллы K<sub>0.945</sub>Rb<sub>0.055</sub>NO<sub>3</sub>, и изучена морфология роста кристаллов I и II-модификаций при превращениях II  $\leftrightarrow$  I. Установлено, что структурные превращения в исследуемом кристалле энантиотропные, и температура равновесия между модификациями II и I равна  $T = 455 \pm 0,5$  К

*Qəbul olunma tarixi: 03.12.2024*