

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

А. Н. КИСЛИНА

(Представлено научным семинаром по диэлектрикам)

Твердый раствор соответствует такому случаю, когда атомы или группы атомов каждой из компонент (растворенного вещества) «внедряются» в решетку другой компоненты (растворителя). На рентгенограмме наблюдаются линии, соответствующие структуре растворителя, искаженной внедрением атомов растворенного вещества. Искажения в твердом растворе появляются вследствие того, что ионы растворителя и растворенного элемента не совпадают по величине. Это искажение будет неравномерным, так как посторонний ион деформирует решетку сильнее на близком расстоянии и слабее в удалении. В результате в некоторой части объема постоянная решетки сохраняет свое прежнее значение, в некоторых участках возможно увеличение, а в других соответственно уменьшение постоянной решетки. Рентгенографически измеряется некоторая средняя величина постоянной решетки, которую и принимают за постоянную решетки твердого раствора.

Считают, что изменение размеров элементарной ячейки в твердых растворах типа замещения прямо пропорционально количеству растворенных атомов. Это эмпирическое правило аддитивности, известное как закон Вегарда [1], представляет лишь первое приближение. Наблюдаются отклонения, имеющие положительный знак, когда постоянная решетки твердого раствора превышает значение, соответствующее линейному закону, и отклонения, имеющие отрицательный знак, когда постоянная решетки твердого раствора меньше значения, соответствующего линейному закону.

Н. Н. Сирота [2, 3] показывает, что параметры решетки двухкомпонентных систем твердых растворов будут отклоняться от правила аддитивности и тем больше, чем больше теплота их образования.

Б. Я. Пинес [4, 5] обращает внимание на значительное отклонение постоянных решетки для некоторых систем твердых растворов от закона Вегарда.

Дюрхем и Ховкинс [6] вычисляли величину постоянной решетки твердых растворов систем хлористый калий — бромистый калий, бромистый рубидий — хлористый рубидий, хлористый рубидий — хлористый калий, бромистый рубидий — бромистый калий при температуре 25°C. Они предполагали, что ионы не находятся на постоянном расстоянии от ближайшего соседа, а занимают положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии относительно друг друга.

Е. К. Завадовская [7] сопоставила величины межионных расстояний, полученные этими авторами, с соответствующими величинами, вычисленными ею по правилу аддитивности. Расхождение в величинах межионных расстояний, высчитанных по этим двум способам, незначительны.

Вычисления других авторов, пользующихся более или менее сложными исходными предположениями, также приводят к результатам, мало отличающимся от получаемых по простому правилу аддитивности. Вычисляя постоянную решетки твердого раствора по правилу аддитивности, не учитывают важного явления смещения ионов.

Действительное положение равновесия ионов в решетке твердого раствора не совпадает с соответствующими положениями в идеальной решетке; ионы несколько смещены относительно положения равновесия.

При учете взаимодействия компонент постоянная решетки твердого раствора может изменяться с концентрацией по более сложному закону, чем правило аддитивности.

Мы провели рентгенографическое исследование монокристаллов твердых растворов с замещенным галоидом систем хлористый калий—бромистый калий, хлористый натрий—бромистый натрий, иодистый калий—хлористый калий и монокристаллов твердых растворов с замещенным металлом систем иодистый калий—иодистый натрий, бромистый калий—бромистый натрий и хлористый калий—хлористый рубидий.

Рентгенограммы снимались в камере Дебая на поликристаллических цилиндрических образцах, изготовленных путем растирания монокристаллов в порошок и заполнения порошком целлулоидного мешочка. Целлулоидный мешочек предохранял образец от действия влаги окружающего воздуха при съемке рентгенограмм. Диаметр образцов 0,6—0,8 мм.

Эффективный радиус кассеты при толщине пленки в 0,25 мм— $28,69 \pm 0,02$ мм.

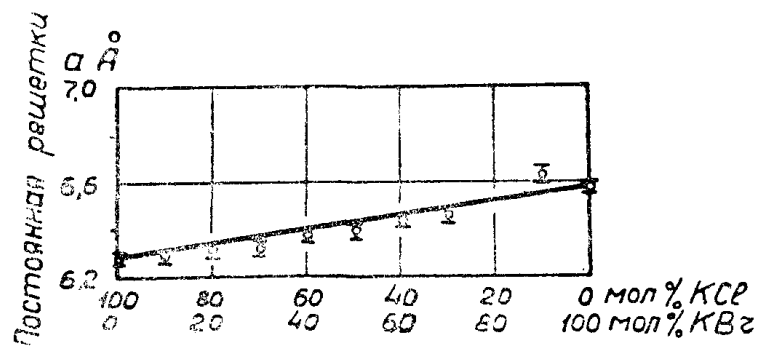
В качестве источника рентгеновских лучей применялась рентгеновская установка типа УРС-70 К1, снабженная рентгеновской трубкой БСВ с медным анодом. Ток через трубку достигал 8—10 миллиампер при напряжении 40 кв. Время экспозиции около 4 часов. На рентгенограммах обычно проявлялось 10—15 пар симметричных линий.

Исследуемые монокристаллы как чистых солей, так и твердых растворов отжигу не подвергались. Последнее не делалось потому, что твердые растворы щелочно-галоидных солей, как известно, очень неустойчивы и легко распадаются при хранении или нагревании. Следовательно, при отжиге есть опасность изменить фазовое состояние твердого раствора.

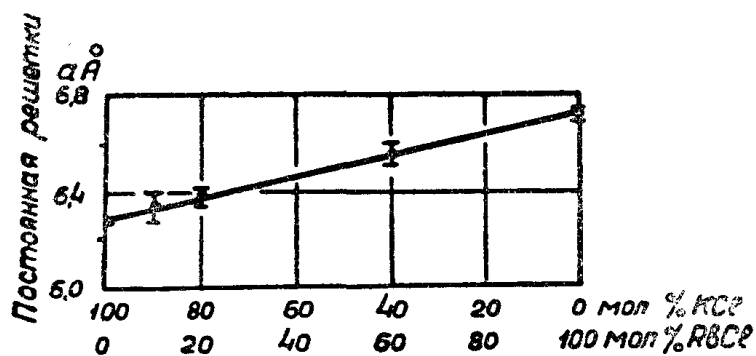
При расчете постоянной решетки мы принимали во внимание все линии рентгенограммы с учетом веса каждого измерения по методу обработки результатов измерений, произведенных с разной точностью. Поправка к постоянной решетки бралась только на толщину образца. Общая погрешность при расчете постоянной решетки определялась также с учетом веса погрешностей отдельных измерений.

Результат измерений оформлен в виде графиков зависимости постоянной решетки от химического состава монокристаллов твердых растворов различных систем (фиг. 1—6).

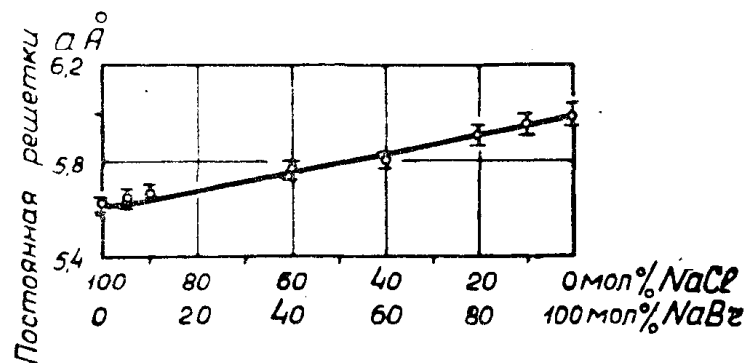
Для монокристаллов твердых растворов систем хлористый калий—бромистый калий (фиг. 1), хлористый калий—хлористый рубидий (фиг. 2), хлористый натрий—бромистый натрий (фиг. 3), иодистый калий—хлористый калий (фиг. 4) можно считать, что с учетом ошибок наших измерений выполняется закон аддитивности. Отклонение от закона аддитивности одной точки в случае системы хлористый калий—бромистый калий и одной точки в случае системы иодистый калий—хлористый калий объясняется скорее всего отклонением концентрации выращенно-



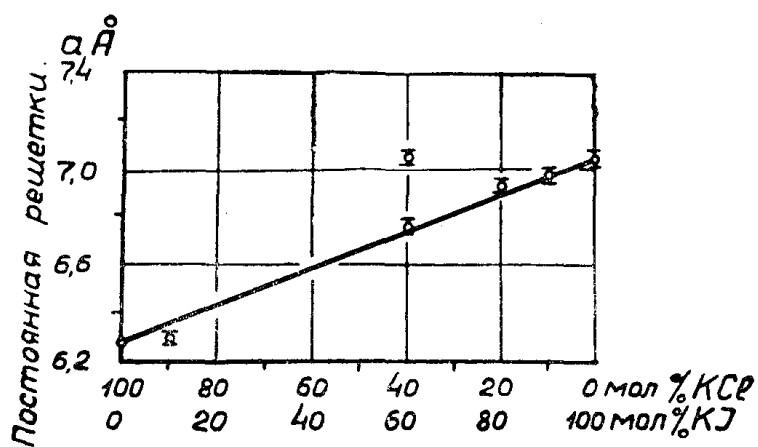
Фиг. 1. Зависимость постоянной решетки от химического состава монокристаллов твердых растворов KCl — KBr



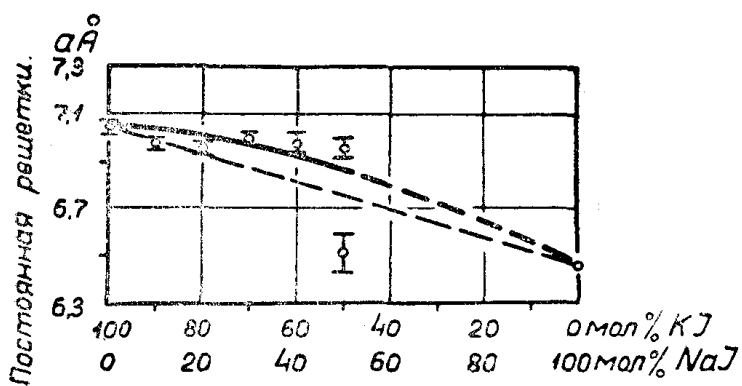
Фиг. 2. Зависимость постоянной решетки от химического состава монокристаллов твердых растворов KCl — RbCl



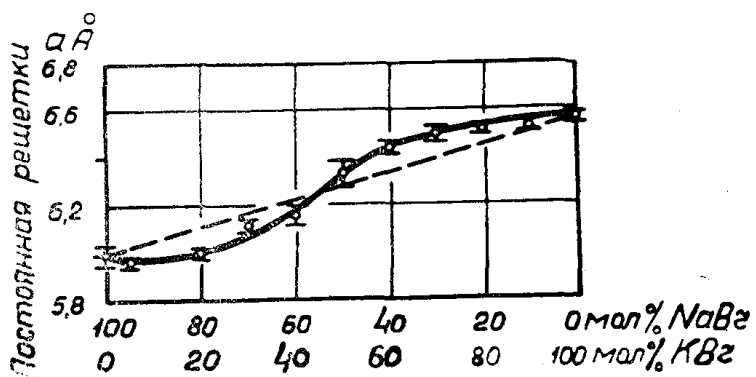
Фиг. 3. Зависимость постоянной решетки от химического состава монокристаллов твердых растворов NaCl — NaBr



Фиг. 4. Зависимость постоянной решетки от химического состава монокристаллов твердых растворов KCl — KJ



Фиг. 5. Зависимость постоянной решетки от состава монокристаллов твердых растворов KJ — NaJ.



Фиг. 6. Зависимость постоянной решетки монокристаллов твердых растворов KBr — NaBr от химического состава.

го кристалла от концентрации смеси солей перед выращиванием. Для твердых растворов системы иодистый калий—иодистый натрий (фиг. 5) имеет место положительная неаддитивность зависимости постоянной решетки от химического состава, а для системы бромистый калий—бромистый натрий (фиг. 6) отклонение от правила аддитивности имеют как положительный, так и отрицательный знак.

Линии на рентгенограммах твердых растворов систем хлористый калий—бромистый калий, хлористый калий—хлористый рубидий, хлористый натрий—бромистый натрий и твердых растворов, содержащих до 20 мол % иодистого натрия в иодистом калии, до 20 мол % хлористого калия в иодистом калии, до 10 мол % иодистого калия в хлористом калии и до 30 мол % бромистого натрия в бромистом калии, были достаточно четкими, тогда как для остальных твердых растворов они были расплывчатыми. Последнее характеризует или неравновесное состояние кристаллов этих твердых растворов или начавшийся процесс распада. Процессом распада объясняется появление линий, соответствующих чистому иодистому калию в твердом растворе 60 мол% иодистого калия—40 мол% хлористого калия, наряду с линиями, соответствующими твердому раствору. Очевидно, что при распаде твердых растворов более тяжелая компонента выпадает в фазу быстрее.

На фиг. 4 для монокристалла твердого раствора 60 мол % KJ и 40 мол % KCl нанесены два значения постоянной решетки. На фиг. 5 для кристалла эквимольного твердого раствора иодистый калий—иодистый натрий также нанесены два значения постоянной решетки, ибо рентгенограмма обнаруживает распавшийся твердый раствор.

Линейная зависимость постоянной решетки от химического состава монокристаллов твердых растворов калий хлористый—калий бромистый, хлористый калий — хлористый рубидий была получена ранее Мисснер [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Vegard, L., Zs. f. Physik, 5, 17, 1921.
2. Сирота Н. Н. ДАН СССР, т. 56, № 6, 607, 1947.
3. Сирота Н. Н. ИСФХА, 21, 90—100, 1952.
4. Пинес Б. Я. ЖЭТФ, 11, 147—158, 1941.
5. Пинес Б. Я. Лекции по структурному анализу, Изд. ОНТИ, ДНТВУ, 1940.
6. Durham, G. S., Hawkins J. A. Zow. Chem. Phys. 19, 149, 1951.
7. Завадовская Е. К. Изв. Томского политехи. ин-та, т. 77, 1953.
8. Missner, G., Pick, H. Zs. f. Phys., Bd. 134, 576, 1953.