

Джапаров Р.Д.
Токмокский технический институт КГТУ им. И.Раззакова

ИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

*Выявлен ряд особенностей ионных твердых растворов и их компонентов.
The row of specialities of ionic solutions and their components have been found.*

IONIC SOLID SOLUTIONS

R.D. Djaparov
TTI of KGTU named after I. Razzakov

Введение. Кристаллические твердые тела по типу химической связи делятся на металлические, ковалентные (атомные), молекулярные и ионные кристаллы. Ионные кристаллы и их сплавы (твердые растворы) широко применяются в оптике, изоляционной и полупроводниковой технике и в других областях. Поэтому появляется необходимость в выявлении особенностей кристаллов ионных соединений и их твердых растворов.

Цель и постановка задачи. Для исследования свойств ионных материалов в качестве модельных объектов исследования, как правило, используются кристаллы щелочногалогенидных соединений (ЩГС, щелочногалогенидные кристаллы, т.е. ЩГК) и их твердые растворы. Объектом данного исследования являются ЩГК, кристаллы галогенидов серебра и двойные системы, образованные из них. В данной работе рассматриваются особенности ионных кристаллов и условия образования их твердых растворов. Твердые растворы (ТР) делятся на ТР замещения, внедрения и ТР вычитания. Здесь рассматриваются только твердые растворы замещения ЩГК. В свою очередь, эти ТР бывают трех типов: катионозамещенные с общим анионом (КЗОА); анионозамещенные с общим катионом (АЗОК); катионо- и анионозамещенные твердые растворы без общих ионов. Для облегчения изложения данного исследования мы ограничимся рассмотрением только ТР КЗОА и АЗОК.

Метод исследования. В качестве метода исследования нами выбран метод сравнения некоторых параметров (теплота смешения, поляризуемость ионов, характерные точки: температура и состав минимума диаграммы плавкости или эвтектической точки и др.) КЗОА и АЗОК двойных систем.

Результаты исследования. Рентгенографическое исследование, проведенное нами, показало [1,2], что процесс распада монокристаллов пересыщенных твердых растворов АЗОК протекает значительно медленнее и только на их поверхности, в то время как этот процесс в подобных – КЗОА протекает сравнительно быстро и в объеме [3,4]. При этом появилась необходимость в выявлении принципиальных различий между твердыми растворами АЗОК и КЗОА.

Для разрешения поставленной выше задачи составим таблицы типов фазовых диаграмм твердых состояний двойных систем, образованных из ЩГС (табл. 1 и 2). Как видно из табл.1, КЗОА образуют непрерывный ряд твердых растворов (ТР), ограниченные твердые растворы $[TR(0)]$, механические смеси компонентов, т.е. эвтектик (Э) и химические соединения (АВ). При данной паре катионов с увеличением размеров

Типы фазовых диаграмм твердых состояний катионозамещенных двойных систем

ЩГС с общими анионами

Таблица 1

Система замещающих катионов щелочных металлов	Общие анионы галоидов			
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
K ⁺ —Rb ⁺	TP [5,6]	TP [5]	TP [6]	TP [6]
Rb ⁺ —Cs ⁺	TP [6]	TP [5,6]	TP [6]	TP [6]
K ⁺ —Cs ⁺	TP(0) [6]	TP [5,6]	TP [6]	TP [6]
Li ⁺ —Na ⁺	TP(0) [5,6]	TP [5,6]	TP [5,6]	TP* [6]
Na ⁺ —K ⁺	TP(0) [5,6]	TP [5,6]	TP [5,6]	TP [5,6]
Na ⁺ —Rb ⁺	Э [5,6]	Э [5,6]	Э [5]	TP(0) [6]
Na ⁺ —Cs ⁺	Э [6]	Э [5,6]	Э [6]	Э [6]
Li ⁺ —K ⁺	Э [5,6]	Э [5,6]	Э [5,6]	Э [6]
Li ⁺ —Rb ⁺	AB [5,6]	AB [5,6]	AB [6]	AB* [2]
Li ⁺ —Cs ⁺	AB [6]	AB [5,6]	AB [6]	AB* [2]

*Тип определен предположительно [2]
 общих анионов, т.е. в направлении F⁻ → Cl⁻ → Br⁻ → I⁻ имеют место переходы TP (0) → TP, Э → TP(0), т.е. с увеличением параметров (радиуса, поляризуемости и др.) анионов увеличивается степень растворимости в твердом состоянии замещающих катионов. Системы замещающих катионов (Li⁺ – Rb⁺) и (Li⁺ – Cs⁺) при общем галоидном анионе образуют только химические соединения (AB)

***Типы фазовых диаграмм твердых состояний анионозамещающих двойных систем ЦГС с общими катионами** Таблица 2

Система замещающих галоидных анионов	Общие катионы щелочных металлов				
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻ —Br ⁻	TP [5]	TP [5]	TP [5]	TP [6]	TP [6]
Br ⁻ —I ⁻	TP [5]	TP [5]	TP [5]	TP [6]	TP [6]
Cl ⁻ —I ⁻	TP(0) [5]	TP(0) [5]	TP(0) [6]	TP(0) [6]	TP(0) [6]
F ⁻ —Cl ⁻	Э [5,6]	Э [5,6]	Э [5,6]	Э [5,6]	Э [6]
F ⁻ —Br ⁻	Э [5,6]	Э [5]	Э [5]	Э [6]	Э [6]
F ⁻ —I ⁻	Э [6]	Э [5,6]	Э [5]	Э* [2]	Э [5]

*Тип определен предположительно [2]

Из табл.2 видно, что АЗОК из ЩГС образуют ТР, ТР(0) и Э. Заметим, что АЗОК, в отличие от КЗОА, не образуют химических соединений (АВ). Тип фазовых диаграмм АЗОК не зависит от природы общего катиона, а зависит только от степени растворимости в твердом состоянии замещающих анионов, т.е. система анионов ($C\lambda^- - Br^-$) и ($Br^- - I^-$) при общих катионах щелочных металлов ($Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$) образуют только ТР, $-(Cl^- - I^-)$ — ТР (0), $-(F^- - Cl^-)$, $(F^- - Br^-)$ и $(F^- - I^-)$ — Э.

Из вышеизложенного вытекает, что оба типа систем КЗОА и АЗОК образуют непрерывный ряд твердых растворов (ТР), ограниченный твердый раствор [ТР(0)] и эвтектик (Э). Но АЗОК, в отличие от КЗОА, химических

соединений (АВ) вообще не образуют. Заметим, что способность КЗОА образовывать ТР или Э зависит от степени растворимости в твердом состоянии замещающих катионов и от параметров (радиусов, поляризуемостей и др) общих анионов.

При этом способность АЗОК образовывать ТР или Э зависит только от степени растворимости в твердом состоянии замещающих анионов и не зависят от природы (параметров) общих катионов. Добавим, что КЗОА и АЗОК системы, один компонент которых ЩГС, а другой—галогенид серебра, также ведут себя аналогично [11].

Нами показано [2,7-14], что вышеназванные катионозамещенные системы принципиально отличаются по всем физико-химическим свойствам от анионозамещенных. Например, при одинаковых значениях теплоты смешений катионозамещенные системы более склонны к образованию твердых растворов, чем анионозамещенные [8,11,13]. Для каждого из указанных двух классов систем существуют свои границы значений теплоты их смешения, при которых возможен переход диаграмм состояний от одного типа к другому. Поэтому удалось предположительно определить тип диаграмм состояний нескольких ионных систем. Химические соединения образуют только катионозамещенные системы, а анионозамещенные не образуют. В работах [9,12] показано, что при одинаковых разностях поляризуемости замещающих ионов КЗОА более склонны к образованию твердых растворов, чем АЗОК.

Обнаружены [10,14] различия в параметрах характерных точек (минимума и эвтектической точки) диаграмм состояний катионо-и анионозамещенных двойных систем щелочных галогенидов. В случае анионозамещенных систем, в отличие от катионозамещенных, составы, соответствующие характерным точкам, лежат, в основном, в области преобладания компонента с большим периодом решетки. Температура этих же точек для анионозамещенных систем всегда выше, чем для катионозамещенных.

В работе [15] показано, что даже чистый ионный кристалл находится в более напряженном состоянии в естественных условиях (без внешнего воздействия) по сравнению с металлическими, ковалентными и молекулярными кристаллами.

В работах [13, 16,17] выявлено, что величина поляризуемости данного катиона щелочного металла зависит от природы анионной подрешетки, тогда как поляризуемость данного галоидного аниона величина постоянная и не зависит от природы катионной подрешетки.

В работе [2] обнаружено, что ионная проводимость монокристаллов пересыщенных ТР КЗОА в процессе их распада на равновесные фаза на три порядка выше, чем в распадающихся пересыщенных ТР АЗОК.

Обсуждение. В отличие от металлических кристаллов, имеющих одну кристаллическую решетку из одинаковых частиц, решетка ионных кристаллов состоит из двух (анионных и катионных) подрешеток. В случае чистых металлов кристаллическая решетка образована только из одного сорта катионов, а в металлических сплавах — из нескольких сортов катионов. В ионных кристаллах катионные и анионные подрешетки вставлены одна в другую и находятся между собой в тесном взаимодействии [15].

Обнаруженные [10,14] различия в параметрах характерных точек (минимума и эффективической точки) диаграмм состояний катионо-и анионозамещенных двойных систем щелочных галогенидов объясняются ниже. В случае анионозамещенных систем, в отличие от катионозамещенных, составы, соответствующие характерным точкам, лежат, в основном, в области преобладания компонента с большим периодом решетки. Температура этих же точек для анионозамещенных систем всегда выше, чем для катионозамещенных, так как для образования анионной подрешетки требуется больше энергии, чем для катионной подрешетки. Сказанное обусловлено тем, что во всех ионных кристаллах плотную упаковку образуют анионы, в пустотах которых располагаются катионы. Здесь плотная упаковка анионов является остовом (каркасом, костяком) кристаллической решетки. Отсюда следует, что образование анионозамещенных твердых растворов сопровождается поглощением больших энергий, чем для катионозамещенных, т.е. анионозамещенные твердые растворы должны образовываться при более высокой температуре, чем катионозамещенные.

Все это, возможно, обусловлено разными знаками обмениваемых ионов, составом и природой подрешеток анионо-и катионозамещенных систем. Чтобы объяснить эти принципиальные отличия ТР КЗОА от ТР АЗОК, нами собраны из разноцветных шариков их кристаллохимические модели [2,18]. Здесь воспользуемая только плоскими и плотноупакованными кристаллохимическими моделями этих двух типов ионных твердых растворов (рис 1 и 2).

Как видно из рис.1, в случае твердых растворов КЗОА общие анионы находятся в плотноупакованном состоянии, а замещенные катионы между собой не находятся в непосредственном контакте. Здесь замещающие катионы взаимодействуют между собой через общие анионы. Поэтому степени растворимости в твердом состоянии замещающих катионов зависят от разности их параметров, а также от параметров общих анионов.

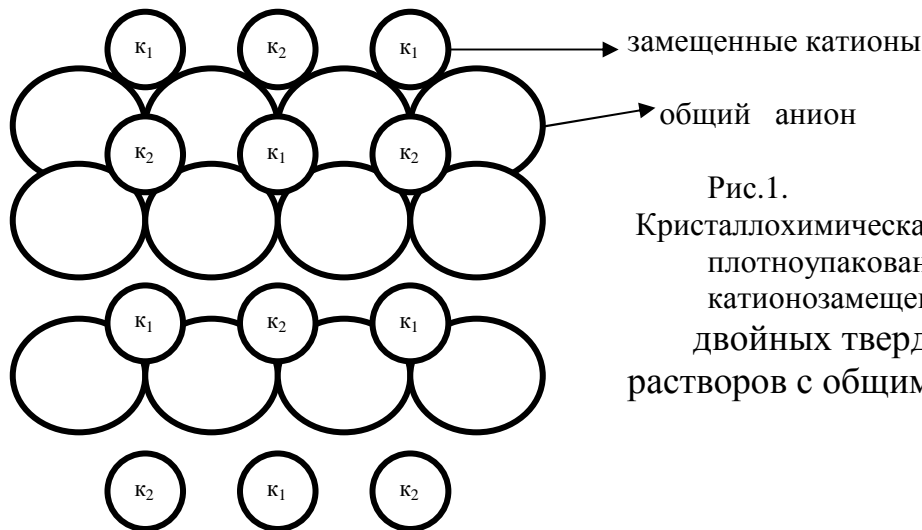


Рис.1.
Кристаллохимическая плоская и
плотноупакованная модель
катионозамещенных
двойных твердых
растворов с общим анионом.

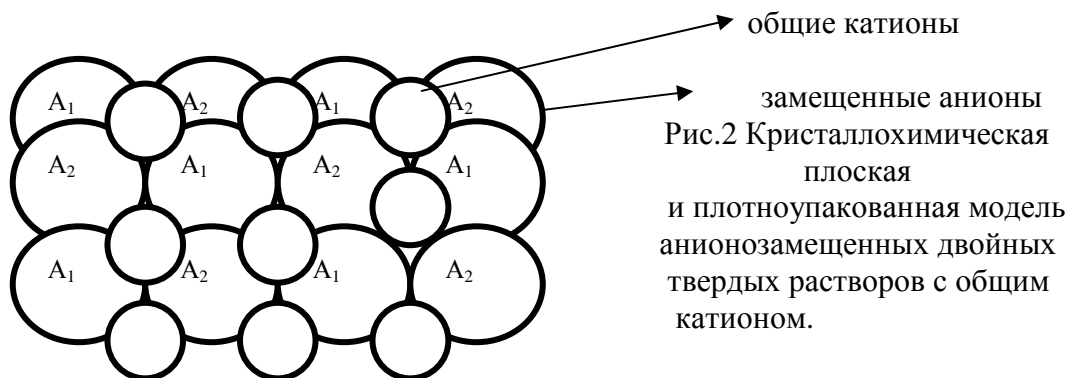


Рис.2 Кристаллохимическая
плоская
и плотноупакованная модель
анионозамещенных двойных
твердых растворов с общим
катионом.

Из рис.2 видно, что в твердых растворах АЗОК замещенные анионы находятся в плотноупакованном состоянии, а общие катионы изолированы друг от друга. Поэтому степени растворимости в твердом состоянии замещающих анионов зависят только от разности их параметров и не зависят от природы общих катионов. Следовательно, изолированные между собой общие катионы не оказывают влияния на степени растворимости в твердом состоянии замещающих анионов.

Выше показано (в [9,12]), что процессы образования твердых растворов при замещении катионов и анионов принципиально отличаются друг от друга. Поскольку поляризуемость характеризует степень деформируемости электронной оболочки ионов, катионы, находясь в пустотах анионной подрешетки, друг на друга влияют слабо, и взаимодействие между ними осуществляется через анионы. Поэтому растворимость двух сортов катионов в твердом состоянии зависит от природы общего аниона. Другими словами, с увеличением поляризуемости общего аниона увеличивается растворимость данных двух сортов катионов. Независимость растворимости замещающих анионов в кристалле от природы общих катионов обусловлена тем, что анионы между собой взаимодействуют непосредственно.

Таким образом, процесс образования ионных твердых растворов зависит от типа замещений в них ионов, образование катионозамещенных твердых растворов – от поляризуемости катионов и анионов, а анионозамещенных – от поляризуемости только анионов.

Вывод. Ионные твердые растворы существенно отличаются от металлических и ковалентных твердых растворов, т.к. ионные ТР, как и их чистые компоненты, состоят из двух подрешеток. Поэтому ТР КЗОА принципиально отличаются по всем свойствам от ТР АЗОК.

На основании выявленных нами различий между ТР КЗОА и АЗОК предлагается получение материалов путем замещения анионов, на которое технологами обращено меньше внимания, нежели на получение материалов путем замещения катионов [19].

Литература:

1. Джапаров Р.Д.// Физические свойства диэлектрических и полупроводниковых кристаллов. Фрунзе : Илим. 1967.–С.43.
2. Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А., Сулайманкулов К.С. //Различия в физико-химических свойствах анионо- и катионозамещенных систем. Бишкек: Илим, 1997. –226 с.
3. Елистратов А.М., Звинчук Р.А.//Физика твердого тела. 1960. Т.2. № 10. –С.2370.
4. Звинчук Р.А., Елистратов А.М., //Кристаллография. 1963.Т.8. № 5. –С.715.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей./ под. ред. Н.К. Воскресенской. –М. –Л.: Изд-во АН СССР. –Т.1. – 1961. –846с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник./Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой.-М.: Металлургия, –1977.-Ч.1. – 415 с.
- 7.Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А. Различия в физико-химических свойствах анионозамещенных и катионозамещенных двойных систем.//Тез.докл. VIII Все союзн. совещ. по физ.-хим. анализу. Фрунзе: Илим, 1988. –С.49.
8. Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А. Об энергетическом критерии определения типа диаграммы состояния двойных систем щелочных галогенидов.//Изв. АН Киргиз. ССР. Хим. технол. и биол. науки, 1989. № 3. –С.10.
9. Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А., Сулайманкулов К.С. Роль поляризации в образовании ионных твердых растворов. Там же. 1989. № 4. –С.5.
10. Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А., Сулайманкулов К.С.Зависимость параметров диаграмм состояний ионных систем от типа замещения. Там же, 1990. № 2.–С.3.

11. Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А., Сулайманкулов К.С. Определение типа диаграмм состояний ионных двойных систем по величине их теплот смешений. Там же. 1991, № 1. –С.3.
12. Джапаров Р.Д.// Материалы юбилейной научной конференции Токмоцкого технического института (19-20 октябрь 2001 г.) Кырг.техн.унив-т им. И. Раззакова. Бишкек. 2002 –С.95.
13. Джапаров Р.Д. Там же. –С.100.
14. Джапаров Р.Д.//Известия КГТУ им. И. Раззакова. №10. 2006 –С185.
15. Джапаров Р.Д., Асанбаева Д.А. Напряженность горных пород с ионной структурой.// Наука и новые технологии. № 4. 1997. –С.40.
16. Джапаров Р.Д., Калдыбаев. К.А. //Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сборник научных трудов. Вып.19. Екатеринбург. 2005. –С.67.

17. Джапаров Р.Д., Калдыбаев К.А. // Известия КГТУ им. И. Раззакова. № 9 .том. II. Бишкек. 2006. –С.109.
18. Мамбетказиев Ж.Ж., Джапаров Р.Д. Материалы 50-юбилейной научно-технической конференции молодых ученых и студентов “Новая генерация ученых – будущее Кыргызстана”.-Б.: Техник 2008.-С.390.
19. Джапаров Р.Д./Международный научный конгресс. Фундаментальные проблемы естествознания. 22-27 июня 1998 г /Материалы конгресса. Санкт-Петербург. – С.57.